



Sérgio Salgueiro **Estudo Ecotoxicológico de
Afluentes e Efluentes do Sistema
de Tratamento Biológico da ETAR
de Frielas**

Avaliação da toxicidade em meio aquático pelos
bioensaios PolyToxTM e *Daphnia magna* e
através de modelos de previsão QSAR

Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental

Julho de 2012

Aos meus pais e irmã, por tudo

Agradecimentos

Indubitavelmente fruto de grande dedicação e empenho pessoal, este trabalho contou também com diversas pessoas e entidades para a sua realização, às quais agradeço as importantes contribuições.

À Dr^a. Carla Carneiro, orientadora do trabalho, por ter proporcionado a oportunidade de estagiar na SimTejo, uma empresa de referência na gestão e tratamento de águas residuais.

Ao Eng^o. Paulo Inocêncio, chefe de exploração do Subsistema de Frielas e co-orientador do trabalho, por todos os conhecimentos transmitidos, pela grande disponibilidade de acompanhamento dos trabalhos práticos e da escrita do trabalho final e pela constante motivação.

Às/ao colegas da Unidade de Laboratório da ETAR de Frielas, Carla, Manuela, Maria João e Ricardo, e às Responsáveis Dr^a. Eugénia Cardoso e Eng^a. Joana Jorge, pelos conhecimentos transmitidos, apoio prestado e óptimo ambiente de trabalho proporcionado.

Aos operadores da ETAR de Frielas, nas pessoas do Eng.^o Hugo Cunha e João Jesus, pela enorme disponibilidade e colaboração prestada nas operações de amostragem e trabalho de campo e pelas valiosas informações transmitidas.

Ao Aquário Vasco da Gama, nas pessoas da Dr^a. Fátima Gil, Dr^a. Sara e D^a. Piedade, por todo o apoio prestado na realização dos bioensaios *D. magna*, nomeadamente acesso às culturas, espaço cedido e meios materiais e humanos.

Ao Laboratório de Referência do Ambiente (Agência Portuguesa do Ambiente), pelo apoio prestado na identificação de compostos orgânicos.

À minha amiga Márcia, pela amizade e por todos os *brainstormings* à volta dos trabalhos práticos.

À minha namorada Susana, não só pelo apoio intelectual, mas também pela enorme paciência e motivação em todos os momentos.

Aos meus pais Zés e à minha irmã Catarina, pelo suporte e apoio em todos os momentos da minha vida.

Resumo

O Estudo sobre afluentes e efluentes da ETAR de Frielas integrou testes ecotoxicológicos e parâmetros físico-químicos relevantes para o tratamento biológico, para avaliar o impacto da toxicidade no processo de lamas activadas. Nos testes PolyTox, os afluentes urbanos (1ª Campanha) apresentaram maior potencial de efeitos tóxicos do que os afluentes industriais (2ª Campanha). A evolução da toxicidade afluente ao processo de lamas activadas acompanhou a evolução da qualidade do efluente tratado.

A avaliação do potencial tóxico de amostras de afluentes e efluentes para o meio receptor a jusante da ETAR, através de bioensaio qualitativos com *D. magna*, mostrou que o Interceptor do Rio da Costa apresentou maior potencial tóxico do que o Emissário da E.N.8. O potencial tóxico de amostras do Efluente da Decantação Secundária releva a importância do pré-tratamento de efluentes industriais previamente à descarga na rede. A modelação QSAR de compostos orgânicos identificados nos afluentes revelou 17 compostos tóxicos e/ou persistentes, potencialmente danosos para o meio hídrico receptor a jusante da ETAR.

Os testes ecotoxicológicos mostraram ser um complemento valioso para as ETAR na monitorização de afluentes complexos e permitem apoiar a tomada de decisão com vista à protecção dos sistemas de tratamento e dos meios receptores.

Palavras-chave: toxicidade, lamas activadas, PolyTox, *Daphnia magna*, QSAR

Abstract

The study conducted on Frielas WWTP's influents and effluents integrated ecotoxicological tests and physico-chemical parameters relevant to the biological treatment, for assessing the impact of toxicity on the activated sludge process. In PolyTox[®] tests, the urban tributaries (1st campaign) showed greater toxic potential towards the treatment system than the industrial ones (2nd campaign). The process influent's toxicity evolved in a similar way than that of the treated effluent's quality.

The assessment of the toxic potential of samples towards the receiving waters downstream of the WWTP, through *D. magna* bioassays, showed that Rio da Costa Interceptor's samples have a greater potential for toxic effects than those of E.N.8. The toxic potential of the secondary clarifier's effluent stresses the importance of industrial wastewater's pre-treatment prior to discharge into the sewage network. QSAR modeling of organic compounds identified in the tributaries revealed 17 toxic and/or persistent compounds with damage potential towards the receiving waters downstream of the WWTP.

Ecotoxicological tests have shown to be a valuable complement to WWTP in monitoring complex influents and can support decision-making towards the protection of treatment systems and the receiving environment.

Keywords: toxicity, activated sludge, PolyTox, *Daphnia magna*, QSAR

Índice

Lista de figuras	10
Lista de tabelas	12
Lista de siglas e acrónimos	15
Capítulo 1	17
Introdução.....	17
1. Os químicos xenobióticos e o meio ambiente	17
<i>1.1 Enquadramento</i>	<i>17</i>
<i>1.2 Classes de químicos xenobióticos.....</i>	<i>18</i>
<i>1.3 Efeitos interactivos dos químicos xenobióticos</i>	<i>20</i>
<i>1.4 Vias de entrada de químicos xenobióticos no ambiente.....</i>	<i>20</i>
<i>1.5 Transporte e destino dos químicos xenobióticos no ambiente</i>	<i>21</i>
2. Avaliação da Toxicidade	28
3. Os químicos xenobióticos e os sistemas de tratamento biológico de águas residuais.....	37
<i>3.1 Sistemas de tratamento biológico de águas residuais.....</i>	<i>37</i>
<i>3.2 Consequências dos químicos xenobióticos nos sistemas de tratamento biológico.....</i>	<i>44</i>
Capítulo 2	54
Caso de Estudo – A ETAR de Frielas	54
1. Apresentação.....	54
2. Características do Centro Operacional Frielas.....	55
3. Caracterização da envolvente	60
4. Definição do problema.....	61
5. Objectivos do Estudo	62
Capítulo 3	64
Metodologia	64
1. Pontos e métodos de amostragem	64
2. Determinação de parâmetros físico-químicos.....	67
3. Análise qualitativa de compostos orgânicos	68
4. Testes de toxicidade – Bioensaio	68

4.1 Teste PolyTox®	68
4.2 Bioensaio <i>Daphnia magna</i>	71
5. Modelos de previsão de toxicidade	73
5.1 ECOSAR	73
5.2 PBT Profiler	74
Capítulo 4	78
Resultados	78
1. Ensaio sobre afluentes e efluentes da ETAR - Testes PolyTox®	78
2. Ensaio sobre afluentes da ETAR – Testes CQO	82
3. Ensaio sobre afluentes da ETAR – Registo de características organolépticas das amostras	83
4. Parâmetros de controlo do processo de lamas activadas	86
5. Ensaio sobre compostos de referência – Testes PolyTox®	88
5.1 Ensaio sobre compostos isolados	88
5.2 Ensaio sobre misturas de compostos	88
6. Ensaio de toxicidade para o meio receptor – Bioensaios <i>D. magna</i>	89
7. Previsão da toxicidade, persistência e bioacumulação de compostos através de Modelos	92
Capítulo 5	112
Discussão de Resultados	112
1. Avaliação do potencial tóxico dos afluentes da ETAR de Frielas	112
1.1 O papel da Equalização no controlo da toxicidade afluente ao processo de tratamento biológico	120
2. Avaliação do impacto da toxicidade no processo de tratamento biológico por lamas activadas	121
3. Avaliação dos efeitos de interacção entre compostos	128
4. Avaliação qualitativa do potencial tóxico para o meio receptor – Bioensaios <i>D. magna</i>	130
5. Previsão da toxicidade, persistência e bioacumulação de compostos através de Modelos	132
Capítulo 6	138
Conclusões	138
Capítulo 7	140

Proposta de trabalhos futuros.....	140
Bibliografia	142
Anexos	145
A1. Subclasses de poluentes ambientais.....	145
A2. Caso de Estudo – ETAR de Frielas	163
A - Dados de dimensionamento e características da ETAR [22]	163
<i>A.1 Dados de afluência e eficiência</i>	<i>163</i>
<i>A.2 Qualidade dos efluentes tratados.....</i>	<i>165</i>
<i>A.3 Capacidade nominal da instalação.....</i>	<i>166</i>
<i>A.4 Os grandes circuitos - Linha Liquida</i>	<i>168</i>
<i>A.4 Os grandes circuitos – Linha de Lamas.....</i>	<i>170</i>
<i>A.5 Linha de Tratamento</i>	<i>171</i>
B - Caracterização da envolvente industrial da ETAR	194
A3. Metodologia.....	199
A – Casos de estudo de contratação do teste PolyTox [®]	199
B – Campanhas de amostragem e avaliação de toxicidade	200
<i>B.1 Calendarização</i>	<i>200</i>
<i>B.2 Plano de Amostragem</i>	<i>202</i>
<i>B.3 Exemplo de Folha de Registo.....</i>	<i>203</i>
<i>B.4 Procedimento PolyTox[®]</i>	<i>206</i>
A4. Resultados Experimentais	210
A - Resultados dos testes PolyTox - Campanhas de Amostragem	210
<i>1ª Campanha</i>	<i>210</i>
<i>2ª Campanha</i>	<i>215</i>
B - Resultados dos testes PolyTox [®] – Compostos químicos de referência.....	222

Lista de figuras

Figura 1. 1 - Exemplo de Curva Dose-Resposta [3].	30
Figura 1. 2 - Exemplo de determinação da CL ₅₀ [3].	33
Figura 1. 3 - Exemplos de espécies de teste: truta arco-íris (esquerda); <i>Daphnia magna</i> (centro); <i>Chlorella vulgaris</i> (direita) [8] [9] [10].	34
Figura 1. 4 - Esquema de tratamento biológico por lamas activadas (Adaptado de [12]).	39
Figura 2. 1 - Mapa da ETAR de Frielas (Adaptado de Google Maps).	55
Figura 2. 2 - Organização sequencial dos processos de tratamento da ETAR de Frielas (Adaptado de [22]).	56
Figura 3. 1 - Pontos de amostragem 1/2 (Adaptado de Google Maps).	65
Figura 3. 2 - Pontos de amostragem 2/2 (Adaptado de Google Maps).	65
Figura 3. 3 - Sequência de operações para amostragem e análise de amostras.	67
Figura 3. 4 - Kit PolyTox® [26].	69
Figura 3. 5 - Montagem para realização de ensaios - Teste PolyTox®.	69
Figura 3. 6 - Esquema de um bioensaio <i>D. magna</i> .	73
Figura 4. 1 - Percentagem de inibição no teste PolyTox®, por ponto e data de amostragem (1ª Campanha).	79
Figura 4. 2 - Percentagem de inibição no teste PolyTox®, por ponto e data de amostragem (2ª Campanha).	80
Figura 5. 1 - Toxicidade (% de inibição) dos afluentes Urbanos e do efluente da Equalização.	113
Figura 5. 2 - Toxicidade (% de inibição máxima) dos afluentes Industriais e do efluente da Equalização.	113
Figura 5. 3 - Toxicidade à entrada e à saída do tratamento biológico e qualidade do efluente final (1ª Campanha).	123
Figura 5. 4 - Comparação da qualidade do efluente final com a razão CBO ₅ /CQO do efluente da equalização e o SVI (1ª Campanha).	125
Figura 5. 5 - Toxicidade à entrada e à saída do tratamento biológico e qualidade do efluente final (2ª Campanha).	126
Figura 5. 6 - Comparação da qualidade do efluente final com a razão CBO ₅ /CQO do efluente da equalização e o SVI (2ª Campanha).	127
Figura A. 1 - Diagrama da linha líquida da ETAR de Frielas - Parte 1/2.	168
Figura A. 2 - Diagrama da linha líquida da ETAR – Parte 2/2.	169
Figura A. 3 - Diagrama da linha de lamas da ETAR.	170
Figura A. 4 - Vista geral da elevação inicial.	171
Figura A. 5 - Vista Geral do 1º estágio de elevação inicial.	172
Figura A. 6 - Base dos parafusos do 2º estágio de elevação inicial.	173
Figura A. 7 - Vista da gradagem.	174
Figura A. 8 - Ponte raspadora (esquerda) e Classificador de areias (direita).	176
Figura A. 9 - Vista geral da decantação primária.	178
Figura A. 10 - Câmara de mistura rápida (esquerda) e Vista geral da sala das bombas de extracção de lamas (direita).	179
Figura A. 11 - Reservatórios de armazenamento de Cloreto Férrico (esquerda) e Silo de cal (direita).	180

Figura A. 12 - Bombas de dosagem de cloreto férrico e bombas dosagem de polielectrólitos (esquerda) e Vista geral da preparação e dosagem de leite de cal (direita).....	181
Figura A. 13 - Vista geral da elevação intermédia.	182
Figura A. 14 - Sala de motores dos parafusos (esquerda) e Canal de chegada de efluente à elevação intermédia (direita).	182
Figura A. 15 - Vista geral dos tanques de equalização.	184
Figura A. 16 - Vista geral de um tanque de arejamento.....	187
Figura A. 17 - Vista geral da decantação secundária.	188
Figura A. 18 - Vista do sistema de extracção de lamas da decantação secundária (decantador vazio).....	188
Figura A. 19 - Vista da entrada da recirculação de lamas nos tanques de arejamento.....	189
Figura A. 20 - Vista superior da elevação para a biofiltração.	190
Figura A. 21 - Vista geral da biofiltração.....	191
Figura A. 22 - Vista geral da desinfecção por U.V.	193
Figura A. 23 - Recta de regressão para determinação da CE30 e CE50 para o LSS no teste PolyTox®	222
Figura A. 24 - Recta de regressão para determinação da CE30 e CE50 para o Cr ⁶⁺ no teste PolyTox®	223

Lista de tabelas

Tabela 3. 1 – Limiares utilizados pelo PBT Profiler para estimação da persistência de compostos no ambiente.	75
Tabela 3. 2 – Limiares utilizados pelo PBT Profiler para estimação da bioacumulação de compostos.	76
Tabela 3. 3 – Limiares utilizados pelo PBT Profiler para estimação da toxicidade crónica de compostos.	77
Tabela 4. 1 - Percentagem de inibição no teste PolyTox®, por ponto e data de amostragem (1ª Campanha).	78
Tabela 4. 2 - Resultado da identificação de compostos orgânicos nos afluentes da 1ª Campanha.	79
Tabela 4. 3 - Percentagens de inibição no teste PolyTox®, por ponto e data de amostragem (2ª Campanha).	80
Tabela 4. 4 - Resultado da identificação de compostos orgânicos nos afluentes da 1ª Campanha.	81
Tabela 4. 5 - CQO das amostras de afluentes das Campanhas de amostragem.	82
Tabela 4. 6 - Registo das características de coloração e odor das amostras.	83
Tabela 4. 7 - Parâmetros de controlo do processo de lamas activadas (1ª Campanha).	86
Tabela 4. 8 - Parâmetros de controlo do processo de lamas activadas (2ª Campanha).	87
Tabela 4. 9 - Percentagem de inibição no teste PolyTox® para os compostos de referência utilizados.	88
Tabela 4. 10 - Percentagem de inibição no teste PolyTox® para misturas de compostos de referência.	89
Tabela 4. 11 - Resultados dos bioensaio <i>D. magna</i> 1/2.	90
Tabela 4. 12 - Resultados dos bioensaio <i>D. magna</i> 2/2.	91
Tabela 4. 13 - Previsão da toxicidade de compostos pelo programa ECOSAR.	92
Tabela 4. 14 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (cicloheptano carbonitrilo).	95
Tabela 4. 15 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (1,3,5-triazina-1,3,5-triciclohexilhexahidro).	96
Tabela 4. 16 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (N,N,N',N'-tetrametil-ureia).	97
Tabela 4. 17 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (2-nitro-piridina).	98
Tabela 4. 18 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (1,3,5-trimetilbenzeno).	99
Tabela 4. 19 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (pentano ciclopropil).	100
Tabela 4. 20 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (2-etil-oxirano).	101
Tabela 4. 21 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (piperazina).	102
Tabela 4. 22 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (gama-clorobutirofenona).	103

Tabela 4. 23 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (3-(4-morfolina)-propionitrilo).....	104
Tabela 4. 24 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (N,N,N'-trimetil-1,2-etanodiamina).....	105
Tabela 4. 25 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (m-toluidina).	106
Tabela 4. 26 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (2-butoxietyl acetato).	107
Tabela 4. 27 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (N-etilideno).	108
Tabela 4. 28 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (dietilamina).	109
Tabela 4. 29 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (p-toluidina).	110
Tabela 4. 30 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (3-buten-1,2-diol).	111
Tabela 5. 1 - Gama de valores de CQO para os pontos de amostragem das Campanhas.	118
Tabela 5. 2 - Testes PolyTox® com compostos de referência (inibição a várias concentrações, CE30 e CE50).	129
Tabela 5. 3 - Determinação dos efeitos interactivos de compostos de referência em misturas.	130
Tabela 5. 4 - Número médio de indivíduos imobilizados para concentração 100%.	131
Tabela 5. 5 - Modelação de compostos orgânicos identificados nos afluentes da ETAR de Frielas.....	135
Tabela A. 1 - Caudais afluentes à ETAR em tempo seco e chuvoso.	163
Tabela A. 2 - Cargas afluentes à ETAR em tempo seco e chuvoso.....	164
Tabela A. 3 - Qualidade do efluente à saída da biofiltração.	166
Tabela A. 4 - Qualidade do efluente à saída da desinfecção por raios U.V.	166
Tabela A. 5 - Rendimentos médios de remoção (%) – Horizonte 2001.....	166
Tabela A. 6 - Rendimentos médios (kg/dia) no Horizonte 2001.....	166
Tabela A. 7 - Eficiência do tratamento biológico em função da adição de reagentes.....	179
Tabela A. 8 - Consumos teóricos de reagentes no tratamento físico-químico (Horizonte 2001).	180
Tabela A. 9 - Dados de Funcionamento da Equalização.....	183
Tabela A. 10 - Dados de funcionamento do sistema de lamas activadas.	185
Tabela A. 11 - Necessidades efectivas em oxigénio dos tanques de arejamento.	187
Tabela A. 12 - Poluentes por actividade industrial (adaptado [36]).....	194
Tabela A. 13 - Compilação de casos de estudo de contratação do teste PolyTox® [26].	199
Tabela A. 14 - Calendarização da 1ª Campanha de amostragem e avaliação de toxicidade.....	200
Tabela A. 15 - Calendarização da 2ª Campanha de amostragem e avaliação de toxicidade.....	201
Tabela A. 16 - Plano de Amostragem.	202
Tabela A. 17 - Resultados dos testes PolyTox (15-Setembro).....	210
Tabela A. 18 - Resultados dos testes PolyTox (19-Setembro).....	211
Tabela A. 19 - Resultados dos testes PolyTox (26-Setembro).....	211
Tabela A. 20 - Resultados dos testes PolyTox (29-Setembro).....	212
Tabela A. 21 - Resultados dos testes PolyTox (03-Outubro).....	212
Tabela A. 22 - Resultados dos testes PolyTox (06-Outubro).....	213
Tabela A. 23 - Resultados dos testes PolyTox (07 a 10-Outubro).	213
Tabela A. 24 - Resultados dos testes PolyTox (10-Outubro).....	214

Tabela A. 25 - Resultados dos testes PolyTox (17-Novembro).	215
Tabela A. 26 - Resultados dos testes PolyTox (21-Novembro).	216
Tabela A. 27 - Resultados dos testes PolyTox (28-Novembro).	217
Tabela A. 28 - Resultados dos testes PolyTox (01-Dezembro).	218
Tabela A. 29 - Resultados dos testes PolyTox (05-Dezembro).	219
Tabela A. 30 - Resultados dos testes PolyTox (08-Dezembro).	220
Tabela A. 31 - Resultados dos testes PolyTox (12-Dezembro).	221
Tabela A. 32 - Resultados dos testes PolyTox® com compostos de referência seleccionados.	222
Tabela A. 33 - Determinação dos efeitos de interacção entre compostos de referência em misturas, através do teste PolyTox®.	223

Lista de siglas e acrónimos

3,5-DCP – 3,5-diclorofenol

AGV – Ácidos Gordos Voláteis

APA – Agência Portuguesa do Ambiente

CBO – Carência Bioquímica de Oxigénio

CE/CL – Concentração de Efeito/Concentração Letal

ChV – Valor de toxicidade crónica utilizado no programa PBT Profiler

CQO – Carência Química de Oxigénio

DDT – Dicloro-difenil-tricloroetano

DE/DL – Dose de Efeito/Dose Letal

DOUR – Taxa de consumo de oxigénio dissolvido

ECOSAR – Programa de previsão baseado em relações estrutura-actividade

EE – Estação Elevatória

EINECS – Inventário Europeu de Substâncias Químicas Comerciais Existentes

ELINCS – Lista Europeia de Substâncias Químicas Notificadas

EPA – Agência Norte-Americana de Protecção do Ambiente

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

F:M – Razão alimento para microrganismos

GC/MS – Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa

ISO – Organização Internacional para a Estandardização

K_{ow} – Coeficiente de partição n-octanol – água

LOEC – Concentração mínima para a qual se observam efeitos tóxicos

LRA – Laboratório de Referência do Ambiente

LSS – Lauril sulfato de sódio

MLVSS – Sólidos Suspensos Voláteis do Licor Misto

NOEC – Concentração para a qual não se observam efeitos tóxicos

OCDE – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico

PAH – Hidrocarboneto Aromático Policíclico

PBT Profiler – Programa de estimativa de perfis de Persistência, Bioacumulação e Toxicidade para Químicos Orgânicos

PCB – Bifenil Policlorado

QSAR – Relações qualitativas estrutura-actividade.

RDARI – Regulamento de Descarga de Águas Residuais Industriais

REACH – Regulamento de Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de Químicos

SMAS – Serviços Municipalizados de Água e Saneamento

SST – Sólidos Suspensos Totais

SVI – Índice de Volume de Lamas

TCDD – Tetraclorodibenzo-dioxina

VLE – Valor limite de emissão

Capítulo 1

Introdução

1. Os químicos xenobióticos e o meio ambiente

1.1 Enquadramento

Desde cedo as civilizações humanas recorreram ao uso de químicos, explorando as suas diversas propriedades para aplicações tão diversas e distintas como a produção alimentar, a produção de energia e os transportes. Com a evolução e o desenvolvimento da humanidade, diferentes substâncias antropogénicas, ou *xenobióticos* (externos aos organismos), foram adicionadas ao panorama dos químicos. Estas novas substâncias são continuamente descarregadas no ambiente, muitas vezes sem uma avaliação dos potenciais riscos que representam para os indivíduos e o ecossistema [1]. Um dos principais responsáveis pela libertação dessas substâncias no ambiente é a indústria química. Esta tem crescido até se tornar num dos maiores sectores mundiais, gerando receitas na ordem dos biliões de dólares. Este tipo de indústria abrange não só os grandes negócios (farmacêuticas, petroquímicas, agroquímicas) mas também muitos outros que fornecem químicos de especialidade e produtos de consumo (tintas, corantes, plásticos, têxteis). No ano 2000, o sector químico na Europa apresentou um volume de vendas que excedeu os 480 biliões de euros e contribuiu com, aproximadamente, um terço da produção mundial. Não é então de estranhar que existam tantas substâncias e formulações sintéticas comercialmente disponíveis e que seja difícil aferir com exactidão as quantidades disponíveis no mercado, num dado momento [1].

Em países desenvolvidos, a regulamentação de químicos é conduzida através de leis rigorosas, cujas bases são a de proteger o Homem e o meio ambiente da exposição a químicos e a de agilizar a sua comercialização. A legislação relacionada com a produção e importação de substâncias químicas inclui diversos inventários de substâncias (designadas *substâncias existentes*) que regulam a sua permissão e colocação no mercado. As substâncias comercializadas entre 1971 e 1981 (cerca de 10000) encontram-se listadas no Inventário Europeu de Substâncias Químicas Comerciais Existentes (EINECS), sem qualquer informação adicional. Após esta data, as substâncias notificadas com sucesso constam da Lista Europeia de Substâncias

Químicas Notificadas (ELINCS). Entre 1981 e 2000, mais de 2700 novas substâncias foram notificadas na Europa. Mais de 30000 dos químicos disponíveis comercialmente registaram um volume de produção superior a 1 tonelada e, destes, 5200 são conhecidos como químicos de elevado volume de produção, produzidos em quantidades superiores a 1000 toneladas e que necessitam de submissão de informação à Comissão Europeia por parte do fabricante ou importador. A partir dessas informações, a Comissão Europeia formulou listas prioritárias de substâncias potencialmente perigosas. O esquema de notificação para todas as novas substâncias químicas, contemplado na 6ª Emenda da Directiva de Substâncias Perigosas (79/831/EEC), pretende assegurar que qualquer risco de danos para o Homem ou para o meio ambiente é avaliado antes de uma substância ser colocada no mercado. Sob este esquema, uma substância química é considerada *nova* se não constar no EINECS. A 6ª Emenda foi actualizada pela 7ª Emenda à Directiva de Substâncias Perigosas e inclui também um requisito para avaliação de risco, por parte das autoridades competentes, de novas substâncias notificadas. As falhas existentes no campo da regulamentação de químicos levaram à publicação, por parte da Comissão Europeia, de um Documento Branco que propunha um novo sistema de registo, avaliação e autorização de químicos – o REACH. Todos os factos e números apresentados demonstram o gigantismo da indústria química e o que aquela representa para a sociedade [1] [2].

1.2 Classes de químicos xenobióticos

A maioria dos compostos orgânicos poluentes é de origem antropogénica e surgiu no meio natural apenas no último século. Os níveis destes compostos no ambiente continuam a aumentar substancialmente como consequência da sua contínua libertação devido às actividades humanas. O comportamento destes compostos depende da sua estrutura molecular, sendo o tamanho e forma da molécula e a presença de grupos funcionais, importantes factores a conhecer na tentativa de compreender ou prever o que lhes acontece após serem descarregados no meio ambiente [3]. Subclasses de poluentes orgânicos de grande relevância ambiental incluem os PCB's, os PAH's, os pesticidas (especialmente os organoclorados, como o DDT e seus derivados), as toxinas (como a TCDD), os solventes e os detergentes. As características destas subclasses, bem como as suas fontes e ocorrência ambiental, são expostas em **Anexo**.

Por outro lado, existem os compostos inorgânicos, dentro dos quais se destacam, pela sua relevância ambiental, os metais e os iões de azoto e fósforo. Os *metais* são

elementos naturais que não podem ser decompostos e transformados em componentes menos perigosos. Dentro deste tipo de compostos existem: *elementos essenciais* (como cálcio e potássio), necessários para o crescimento e reprodução dos organismos; *elementos vestigiais* (como zinco e níquel), também úteis para a sobrevivência dos organismos, ainda que em menores quantidades; metais *não essenciais* (como mercúrio e chumbo), que não possuem funções bioquímicas e são extremamente tóxicos acima de determinados níveis [1] [3]. Aniões como *nitratos* e *fosfatos*, incluídos em fertilizantes intensivamente utilizados na agricultura, não são particularmente tóxicos mas causam problemas ambientais por serem utilizados em grandes quantidades. Durante o período de crescimento das colheitas, a maior parte dos fertilizantes são absorvidos pelas raízes das plantas. Contudo, quando o crescimento cessa, os nitratos e fosfatos libertados durante a decomposição da matéria vegetal morta passam através do solo e podem contaminar os cursos de água adjacentes. O acréscimo de disponibilidade de azoto e fósforo pode causar um grande aumento nas populações de algas, efeito denominado de *eutrofização*, que pode levar ao esgotamento do oxigénio dissolvido nos corpos de água e à morte por asfixia dos organismos que os habitam [3].

Os compostos organometálicos surgem de combinações entre compostos orgânicos e inorgânicos. Alguns iões metálicos são tão insolúveis que, quando ingeridos, praticamente não representam toxicidade para os organismos. Contudo, a toxicidade de vários metais aumenta bastante caso aqueles se liguem, intencionalmente ou não, a um composto orgânico. Casos de aplicação de compostos organometálicos incluem compostos de mercúrio para tratamento antifúngico de sementes, compostos de chumbo para controlo de lagartas em plantações de fruta e compostos de estanho (particularmente o tributil estanho) para preservação de madeiras e acção anti-incrustante em tintas para barcos e armadilhas de pesca. Apesar de a sua aplicação ser normalmente controlada, a lixiviação destas substâncias no ambiente pode afectar organismos não-alvo [3].

Existem também outras classes de substâncias como a dos fármacos, a dos cosméticos e a dos aditivos alimentares ganharam nos últimos anos uma maior relevância no campo da ecotoxicologia. Isto deve-se ao recorrente aparecimento destas substâncias nos sistemas aquáticos, principalmente através do seu transporte através das águas residuais brutas e tratadas. As características e a ocorrência ambiental de cada uma destas classes são também apresentadas em **Anexo**.

1.3 Efeitos interactivos dos químicos xenobióticos

Na natureza, os organismos nunca estão expostos a apenas um tóxico ou uma substância. Na realidade, a exposição é muito complexa e consiste numa panóplia de diferentes substâncias. Além disso, existem muitas interacções entre substâncias e também entre aquelas e os organismos, tanto no meio ambiente como no interior dos corpos [1] [3]. Devido às recorrentes limitações de tempo e recursos, não é viável testar a toxicidade de todas as combinações de químicos que existem nos diversos ecossistemas terrestres e aquáticos ou que surgem devido à libertação de novos químicos no ambiente. Geralmente, as autoridades reguladoras consideram que a toxicidade de misturas é aproximadamente *aditiva*, ou seja, que a toxicidade da mistura corresponde à soma das toxicidades individuais de cada composto presente. Num grupo em que os compostos partilhem um mecanismo comum de acção e interajam no mesmo sítio activo do organismo, é provável que esses mostrem uma toxicidade aditiva quando presentes numa mistura [3]. No entanto, a interacção de diferentes químicos pode resultar em efeitos de *antagonismo*, em que a toxicidade final da mistura é inferior à soma das toxicidades individuais dos seus compostos. Estes efeitos podem ser explicados por um aumento da acção de destoxificação ou pelo bloqueio da activação [1]. A toxicidade de uma mistura de compostos também pode ser afectada por efeitos de *potenciação*, o que significa que a toxicidade global é substancialmente maior do que a soma das toxicidades individuais dos seus compostos. O efeito de *sinergismo* assemelha-se ao efeito de potenciação, mas é geralmente restringido aos casos em que um dos compostos não manifesta toxicidade quando testado isoladamente, mas aumenta muito o efeito de outro tóxico numa situação de exposição conjunta. Em qualquer dos casos, estes efeitos maiores que os esperados podem ser explicados pelas interacções no metabolismo dos compostos, que envolvem inibição ou activação metabólica e resultam na falha ou diminuição da destoxificação ou produção acelerada de um metabolito muito tóxico [1] [3].

1.4 Vias de entrada de químicos xenobióticos no ambiente

Os poluentes podem entrar nos ecossistemas de diversas formas, como consequência da actividade humana: libertação não intencional (como naufrágios e incêndios); deposição de resíduos e descarga de efluentes (lixeiros, efluentes industriais); aplicação deliberada de certos compostos (pesticidas) [3] [4]. No meio

aquático, a descarga de águas residuais em águas superficiais representa uma grande fonte de poluentes ao nível global. A qualidade das águas residuais descarregadas em águas superficiais depende da qualidade das águas residuais brutas recebidas e do tratamento realizado pelas estações de tratamento. A constituição das águas residuais domésticas é mais constante (papel, sabão, detergentes), quando comparada com a dos efluentes residuais industriais, que é muito mais variável e cuja qualidade depende muito da natureza dos processos e operações industriais. Mesmo em países mais desenvolvidos, o tratamento de águas residuais é frequentemente apenas o estritamente requerido para atingir determinadas metas, confiando o resto à capacidade depurativa das águas receptoras. Contudo, nos países desenvolvidos existe um controlo apertado sobre os níveis permitidos de libertação de químicos em águas residuais industriais. Outras fontes de poluição a considerar no meio aquático são a descarga directa de poluentes nas camadas profundas dos oceanos (lamas de tratamento de águas residuais, deposição de resíduos nucleares e de armas químicas em contentores selados), a libertação de crude de petroleiros (mais drasticamente em naufrágios), e a aplicação deliberada e “controlada” de pesticidas. Os poluentes atmosféricos podem entrar nas águas superficiais como consequência da precipitação de poeiras, gotículas, chuva ou neve, ou simplesmente como resultado das trocas existentes entre os dois compartimentos. Os poluentes terrestres, como metais ou pesticidas, podem ser lixiviados para as águas durante períodos de chuva forte. A libertação de poluentes em águas superficiais com corrente é seguida de diluição e degradação, pelo que será de esperar que os seus efeitos biológicos sejam observados no local de libertação ou nas suas proximidades. Nos rios, poderá observar-se um gradiente a jusante da emissão, podendo os organismos sensíveis não existir no local da descarga mas reaparecer nos pontos mais distantes. Devido à sua dimensão e à acção de correntes, os oceanos conseguem diluir eficazmente os poluentes que recebem. Maiores fontes de preocupação são os lagos e mares interiores, para onde os poluentes são transportados por rios e outros cursos. Aí, por não existirem saídas efectivas de água, os poluentes tenderão a acumular-se e a provocar consequências deletérias [3].

1.5 Transporte e destino dos químicos xenobióticos no ambiente

Os químicos são libertados no ambiente de diversas formas e podem viajar por muitos caminhos durante o seu tempo de vida. Podem entrar num compartimento ambiental por diferentes vias (coluna de fumo, emissário de águas residuais, *runoff*),

podem ser redistribuídos do seu ponto de entrada por dinâmica de fluidos (ventos, chuvas), por processos de transporte entre meios (partição água-solo) e por complexação (ligação a matéria orgânica natural), e podem ser transformados noutros compostos por reacções como hidrólise, oxidação e redução. Num dado tempo e espaço, um químico presente no ambiente pode: permanecer estacionário e contribuir para o inventário de exposição tóxica dessa localização; ser transportado até outro local; ser transformado noutra espécie química. Em estudos ambientais, são frequentemente enfrentadas situações em que é necessário prever a probabilidade de exposição a um químico ambiental a partir de uma base de dados científica muito limitada, conhecendo-se pouco sobre o destino e comportamento dos químicos nos diferentes compartimentos ambientais. Uma excepção é extensa literatura que existe sobre o destino e comportamento de químicos intensivamente estudados, como o DDT, o tributil estanho e alguns compostos organoclorados [2] [3] [4]. O *destino ambiental* dos químicos pode ser muito difícil de prever. No entanto, esses compostos possuem certas características que podem ser utilizadas para antever os seus potenciais movimentos, destinos e concentrações no ambiente: propriedades físico-químicas, persistência ambiental, biodegradabilidade e potencial de bioacumulação [2].

Relativamente às *propriedades físico-químicas* que afectam o destino e o comportamento de um químico no meio ambiente, essas podem ser: polaridade, peso molecular, pontos de fusão/ebulição, pressão de vapor, solubilidade em água e coeficientes de partição água/sedimento, água/solo e água/lípidos naturais. As moléculas polares são mais solúveis em água (hidrofílicas) que as moléculas apolares (hidrofóbicas ou lipofílicas). Quanto mais apolar ou lipofílico for um composto, maior é a probabilidade de ficar absorvido num local rico em lípidos. Uma elevada solubilidade em água limita a perda de um químico do solo para a atmosfera, sob a forma de vapor, não obstante a sua volatilidade. A solubilidade em água indica também a probabilidade do químico se mover entre compartimentos (por exemplo, do solo para águas subterrâneas). Os dados de volatilidade e ponto de ebulição indicam a probabilidade de um químico se manter num compartimento, como o solo, e podem também ser usados para calcular o quão forte será a ligação entre o químico e as partículas de solo/sedimento [1] [5]. O *coeficiente de partição* de uma substância pode ser considerado o parâmetro físico-químico mais importante na previsão do destino e comportamento de um químico no ambiente, podendo distinguir-se quatro coeficientes:

n-octanol/água, solo/água, sedimento/água e ar/água. A lipoficidade de um químico é comumente caracterizada pelo coeficiente de partição n-octanol – água (K_{OW}), isto é, determinação da sua solubilidade relativa num hidrocarboneto de cadeia longa e em água. Se o químico permanecer mais concentrado na água, não tenderá a ficar absorvido nos tecidos adiposos dos organismos, pelo que geralmente a biodisponibilidade ou tendência para ser absorvido por sistemas bióticos aumenta com o aumento do valor deste coeficiente. Este coeficiente é um parâmetro de grande importância, uma vez que se o seu valor for superior a 3, o químico terá grandes probabilidades em sofrer concentração ao longo da cadeia alimentar, servindo como referência em testes e modelos de previsão. Neste caso, é provável que o químico se ligue fortemente à matéria orgânica, especialmente aos tecidos gordos, sofrendo bioconcentração, bioacumulação ou biomagnificação no ambiente [1] [5].

O *transporte* de químicos no ambiente depende em larga medida da mobilidade do meio no qual o químico foi introduzido. Assim, os químicos presentes no ar ou na água serão transportados para locais mais afastados da fonte emissora do que aqueles que são descarregados ou que acabam nos solos ou sedimentos. Como resultado, a atenção das agências ambientais por todo o mundo tem-se focado essencialmente na poluição química do ar e do meio aquático. Os poluentes orgânicos podem adsorver-se nas partículas de sedimentos, o que limita a sua mobilidade e os torna apenas disponíveis para os organismos filtrantes de fundo. É muitas vezes incerto até que ponto os poluentes podem ser absorvidos directamente pelos animais quando se encontram adsorvidos em partículas, ou se apenas se tornarão disponíveis quando em meio aquoso. Isto depende da natureza do químico, da partícula à qual aquele se adsorve e da força dessa ligação, da espécie que está a absorver e, em alguns casos, da temperatura, pH e conteúdo em oxigénio da água [2] [3] [5].

1.5.1 Persistência ambiental

Um químico é denominado *persistente* quando a sua degradação não ocorre ou quando aquela é muito lenta. O grau de degradação de um químico determina qual a sua quantidade que permanecerá no ambiente após um período de tempo especificado. Contudo, isso não significa que o químico seja completamente mineralizado, uma vez que os seus produtos de degradação, ou metabolitos, podem ser mais perigosos ou persistentes no ambiente que o composto original. A degradação ocorre através da acção, geralmente conjunta, de três principais tipos de processos: biológicos, fotolíticos

(por via da luz solar) e químicos, tanto na presença de ar (aeróbios) como na sua ausência (anaeróbios). As taxas de degradação e, conseqüentemente, a persistência ou não de um químico no ambiente dependem das propriedades intrínsecas do químico e do compartimento onde aquele se encontra. [2] [4] [5].

Muitos processos de *degradação abiótica* ocorrem devido às influências da água (hidrólise) e da luz (fotólise). A água, muitas vezes em combinação com energia luminosa ou calor, tem a capacidade de quebrar ligações químicas. As taxas de hidrólise dos químicos são influenciadas pela temperatura e pelo pH do meio aquático, aumentando com o aumento da temperatura e com valores extremos de pH. A estabilidade físico-química do químico testado é muito importante na avaliação dos seus potenciais efeitos no ambiente. Se a molécula for desnaturada imediatamente após o contacto com a água, é provável que tenha pouco, ou mesmo nenhum, impacto ambiental. Contudo, deve ser considerado o facto de os produtos de degradação poderem ser tão ou mais tóxicos que a molécula original. A estabilidade de um químico pode ser avaliada através de testes de hidrólise, conduzidos com diferentes valores de pH, simulando diversas condições ambientais. Os químicos persistentes possuem normalmente um tempo de meia-vida superior a 25 semanas num teste de hidrólise em função do pH. A sua persistência é regida pela taxa de hidrólise, daí que um químico tenda a ser menos persistente em águas quentes e em solos húmidos e quentes. A luz, principalmente na gama ultravioleta, pode também contribuir para a degradação de alguns químicos. A fotólise depende não só da intensidade da luz, mas também da capacidade das moléculas poluentes em absorverem a luz. A estabilidade à luz ultravioleta é então um parâmetro essencial a considerar na avaliação ambiental de compostos químicos. Nos estudos de fotólise, o químico é exposto à luz a diferentes comprimentos de onda em soluções aquosas. Os químicos persistentes tendem a ter um tempo de meia-vida superior a uma (1) semana em estudos de fotólise no solo. A energia luminosa pode ainda facilitar a oxigenação de contaminantes ambientais através de processos de hidrólise ou oxidação [4] [5].

Além da degradação abiótica, existem processo de *degradação biótica*, ou biodegradação. Esta é realizada por microrganismos, principalmente bactérias e fungos, numa tentativa de obter energia dessas fontes para crescimento e reprodução. Estes processos são mediados por enzimas e ocorrem tipicamente a taxas que excedem em muito as taxas de degradação abiótica, podendo levar à completa mineralização dos

químicos presentes na água. A degradação biótica inclui processos como a remoção de átomos de cloro, a cisão de estruturas anelares e a remoção de cadeias de carbono. Os químicos inorgânicos não podem ser biodegradados, mas podem ser degradados por outras vias. Devido à variabilidade do meio ambiente real, e à consequente dificuldade em reproduzi-lo fielmente, é difícil obter uma imagem precisa da real biodegradabilidade de um químico à escala e em condições de laboratório. Contudo, os testes laboratoriais são a via pelos quais a biodegradação é avaliada, sendo muitas vezes adoptada uma abordagem faseada para minimizar custos sem perder de vista o objectivo final, a protecção do meio ambiente. O primeiro teste a realizar é o da biodegradabilidade imediata, que proporciona uma oportunidade muito limitada para a adaptação dos microrganismos à substância de teste e para a biodegradação, assumindo-se que qualquer químico que passe neste teste será rapidamente biodegradado no meio aquático. Existem vários testes disponíveis, todos com a duração de 28 dias, sendo a escolha geralmente baseada nas características intrínsecas do químico a testar. Para um químico passar no teste de biodegradabilidade é ainda necessário que obtenha um determinado nível de degradação numa janela temporal de 10 dias, conceito utilizado para prevenir que as substâncias que sejam apenas lentamente degradadas, mas que possuam períodos de aclimação curtos, passem no teste. Existem também testes que são rotineiramente utilizados em estações de tratamento de águas residuais, como os testes de CBO e CQO. O teste de *carência bioquímica de oxigénio*, ou *CBO*, é utilizado para medir a quantidade de oxigénio consumida por microrganismos em condições aeróbias durante um período de tempo específico (geralmente 5 ou mais dias), sendo o seu valor um indicador indirecto útil da quantidade de matéria orgânica que se encontra numa água. O teste da *carência química de oxigénio*, ou *CQO*, mede a quantidade de oxigénio necessária para oxidar química e completamente quaisquer compostos na água, sendo importante na avaliação da contaminação de águas e efluentes. A carência bioquímica de oxigénio por si só pode dar uma indicação da biodegradabilidade, na medida em que se pode assumir que um químico com um elevado valor de CBO tem potencial para ser biodegradado no ambiente. Contudo, os valores de CQO não dão qualquer indicação do potencial de biodegradabilidade, a menos que sejam analisados conjuntamente com os valores de CBO. A razão entre estes dois valores (CBO/CQO) pode ser utilizada como uma aproximação e teste de triagem para averiguar se um químico será ou não facilmente biodegradável [2] [4].

Além dos processos bióticos e abióticos descritos, muitos outros operam no ambiente e contribuem para a *eliminação sem degradação* de contaminantes, através da alteração da sua distribuição. Contaminantes com uma pressão de vapor suficientemente grande (mais voláteis) podem evaporar-se de compartimentos terrestres ou aquáticos contaminados e ser transferidos para outros locais através da atmosfera. Estes processos são considerados como os grandes responsáveis pela distribuição global de pesticidas organoclorados, compostos extremamente voláteis. O arrastamento pelo vento e por correntes nas camadas mais altas da atmosfera de partículas ou poeiras aos quais os contaminantes se adsorvem também contribui para a redistribuição dos contaminantes. A adsorção dos contaminantes nos sedimentos reduz em grande medida a sua biodisponibilidade, dado que a propensão de um químico lipofílico em passar dos sedimentos para os organismos é significativamente menor que a sua propensão em passar da água para os organismos. Os factores afectam a adsorção ou desorção de um químico do solo ou sedimento são o tamanho de partícula, tipo de solo/sedimento, matéria orgânica, capacidade de troca catiónica e o coeficiente de partição n-octanol – água. Os contaminantes mais solúveis em água podem ser removidos e redistribuídos através do *runoff* e da percolação através do solo, não sendo raros os casos em que pesticidas agrícolas são encontrados em águas subterrâneas. [4] [5].

1.5.2 Destino dos químicos xenobióticos nos indivíduos

A persistência ambiental por si só não faz com que um químico seja problemático para o ambiente. Se o químico não puder entrar no corpo de um organismo, isto é, se não estiver biodisponível, não representa qualquer ameaça. As principais vias de absorção, e conseqüente exposição, a químicos são as interfaces corporais com o ambiente, como a pele, as vias respiratórias e o tracto gastrointestinal. Quando absorvido, um químico tem de se acumular no corpo em certos tecidos (tecido adiposo, tecido ósseo) e/ou componentes (certas proteínas) em níveis suficientes para causar danos. O metabolismo de químicos tem como principal objectivo tornar substâncias lipofílicas em metabolitos ou derivados mais hidrofílicos, que são depois reabsorvidos pelas células associadas aos órgãos de eliminação (rins e intestinos). Contudo, o metabolismo desses compostos pode produzir intermediários e metabolitos mais tóxicos que o composto original. Ao contrário dos químicos solúveis em água, que são geralmente eliminados do organismo na sua forma original, os químicos lipofílicos são rapidamente absorvidos através da membrana celular e distribuídos por todo o

organismo, sendo muitas vezes difíceis de eliminar na sua forma química original. Com absorção continuada e ausência de eliminação, muitos destes tóxicos acumular-se-iam no organismo [1] [6].

A *bioacumulação* é definida como o processo pelo qual os organismos acumulam químicos, tanto directamente através do ambiente abiótico como através de transferência trófica pela alimentação. Os sítios primários de absorção incluem as membranas pulmonares, as guelras e o tracto gastrointestinal. Apesar da pele e das estruturas associadas (escamas, penas, pêlo) proporcionarem uma barreira protectora contra muitas agressões ambientais, pode ocorrer uma significativa absorção dérmica de alguns químicos. Pelo facto de os químicos terem de atravessar a bi-camada lipídica das membranas para entrarem no corpo, o potencial de bioacumulação de químicos encontra-se positivamente correlacionado com a lipofilia. O meio aquático é o local no qual químicos lipofílicos atravessam em maior quantidade a barreira entre o ambiente abiótico e a biota. Isto deve-se ao facto de os corpos de água servirem como depósitos para estes químicos e dos organismos aquáticos passarem tremendas quantidades de água através das suas membranas respiratórias, permitindo uma eficiente extracção de químicos da água. Os organismos aquáticos podem bioacumular químicos lipofílicos e atingir concentrações corporais que são muitas vezes maiores que as concentrações de químicos encontradas no ambiente. O grau de acumulação de químicos nos organismos depende do seu conteúdo em lípidos, dado que estes actuam como principal sítio de retenção. Esses compostos podem também ser transferidos através das cadeias alimentares, das presas para os predadores, resultando em concentrações crescentes do químico ao longo das cadeias. A bioacumulação pode levar à ocorrência de danos retardados nos organismos, dado que um químico inicialmente sequestrado nos depósitos lipídicos pode ser mobilizado quando as reservas lipídicas são utilizadas. Os químicos lipofílicos podem também ser transferidos para as crias em lípidos associados com a gema de organismos ovíparos ou o leite de mamíferos [1] [2] [4].

Para químicos não iónicos, o potencial de bioacumulação pode ser utilizado um simples teste de partição n-octanol – água. O n-octanol é utilizado para simular os tecidos gordos dos organismos aquáticos e a determinação envolve a observação da capacidade do químico de teste de se separar entre as duas fases [2]. Para químicos como compostos organometálicos e inorgânicos, não é possível utilizar o teste de partição n-octanol – água para determinar o seu potencial de bioacumulação. Para estes,

deve ser conduzido um teste em peixes, em que os organismos são expostos um químico de teste durante 28 dias, período após o qual são colocados em água limpa durante 14 dias, de forma a detectar o aparecimento do contaminante na água caso seja expelido pelos organismos. É então determinada a razão entre a concentração de químico presente nos organismos e a concentração presente no meio, resultando num valor de *bioconcentração* [2]. A bioconcentração é então um processo no qual os compostos ou substâncias entram directamente do meio envolvente no organismo (por exemplo, via guelras) e se concentram nos tecidos [5]. Os diferentes organismos de um ecossistema constituem, entre outras coisas, uma rede alimentar com diferentes cadeias alimentares e níveis tróficos. Regra geral, os organismos dos níveis tróficos mais baixos servem de alimento a animais dos níveis mais elevados. Os animais dos níveis mais elevados, os predadores de topo, têm de comer várias vezes o seu peso para sobreviver, desenvolver e crescer. Esta é a base do conceito de *biomagnificação*, fenómeno no qual os químicos persistentes são armazenados no corpo e dão origem a elevados níveis e cargas corporais de químicos nos tecidos acumuladores dos predadores de topo [1].

2. Avaliação da Toxicidade

A última metade do século XIX, caracterizada pela rápida expansão da indústria química, viu surgir uma preocupação crescente acerca dos efeitos adversos dos químicos em espécies que não apenas a humana [7]. Com mais de 5 milhões de químicos naturais e antropogénicos e mais de 80000 químicos sintéticos a serem utilizados actualmente na indústria, na agricultura e mesmo ao nível doméstico, o potencial de exposição a resíduos perigosos é matéria para grande apreensão [6]. Ainda que o estudo sistemático do efeito de substâncias tóxicas nos ecossistemas seja essencialmente um fenómeno do século XX, as raízes da ciência da toxicologia ambiental, ou ecotoxicologia, assentam no estudo da toxicologia humana ou clássica. O termo *ecotoxicologia* foi utilizado pela primeira vez por Truhaut em 1969 e incide principalmente nos efeitos tóxicos de químicos e radiação nos diferentes níveis de organização biológica, desde o indivíduo às comunidades. Truhaut definiu ecotoxicologia como “*o ramo da Toxicologia que se preocupa com o estudo dos efeitos tóxicos, causados por poluentes naturais ou sintéticos, nos constituintes dos ecossistemas animais (incluindo o Homem), vegetais e microbianos, num contexto integrado*”. A ecotoxicologia envolve também o estudo da forma como os químicos e

as várias formas de energia são libertadas no meio ambiente, como são transportados e como se dá a sua transformação [7].

Toxicidade é um termo geral utilizado para indicar efeitos ou sintomas adversos produzidos por venenos ou tóxicos nos organismos. A toxicidade varia segundo a duração e o local de exposição ao tóxico, assim como com a resposta específica da espécie a que pertence o organismo. Quatro tipos distintos de toxicidade caracterizam a duração e a localização do estado de intoxicação. A ***toxicidade aguda*** é definida como a toxicidade provocada como resultado de uma exposição de curto prazo a um tóxico e descreve os efeitos adversos na saúde que se seguem a uma exposição única ou a um número limitado de exposições. Os efeitos agudos tendem a manifestar-se rapidamente e podem ser reversíveis. Incidentes de toxicidade aguda no ambiente são comumente associados com a utilização accidental (derrames accidentais de crude no oceano) ou imprudente (dispersão aérea de pesticidas) de químicos. A ***toxicidade crónica*** resulta de uma exposição de longo prazo a um tóxico e descreve os efeitos adversos resultantes de uma exposição contínua ou intermitente durante o tempo de vida do organismo. Os efeitos crónicos manifestam-se após períodos de tempo geralmente maiores e são frequentemente irreversíveis. Os efeitos associados a este tipo de toxicidade são geralmente subletais e incluem disfunções reprodutivas, imunitárias, endócrinas e de desenvolvimento. Contudo, a exposição crónica pode também resultar na mortalidade directa não observada durante a exposição aguda. A ***toxicidade local*** caracteriza-se pela ocorrência de efeitos adversos estritamente no local de exposição inicial ao tóxico; já a ***toxicidade sistémica*** manifesta-se através de efeitos adversos em locais diferentes do local inicial de exposição. A toxicidade pode ainda ser classificada segundo o tempo decorrido entre a exposição ao tóxico e a aparição dos primeiros sintomas associados. O termo ***toxicidade imediata*** é aplicado em situações em que os sintomas ocorrem rapidamente (em segundos ou minutos) após a exposição. Na toxicidade imediata, a relação entre os tóxicos (agentes causadores) e a toxicidade (efeitos adversos) é mais facilmente estabelecida. Contudo, alguns tóxicos podem levar anos a produzir toxicidade, um fenómeno de ***toxicidade retardada***, o que aumenta a dificuldade em estabelecer uma relação de causa e efeito [2] [4] [6].

A maioria dos organismos encontra-se continuamente exposta a uma grande variedade de químicos, mas deve notar-se que essa exposição nem sempre resulta num efeito adverso. Os factores que influenciam o resultado da exposição a um químico, isto

é, se ocorrerão ou não efeitos adversos, são a dose, estrutura e via de absorção dos químicos e também a susceptibilidade da espécie a que pertence o organismo exposto [2]. A *dose* ou quantidade de químico à qual um indivíduo é exposto é o factor com maior influência na sua toxicidade [2]. Paracelso, médico alemão da renascença, concluiu que a dose determina se um químico é ou não tóxico, existindo para todos os “químicos tóxicos” uma dose para a qual não se verificam efeitos adversos: *“existe algo que não seja um veneno? Todas as coisas são veneno e nada é isento de veneno. Apenas a dose determina que algo não é um veneno”* [6]. Experimentalmente, a doses (ou exposições) mais baixas não se verificam efeitos tóxicos. À medida que a dose ou o tempo de exposição aumentam, aumentam também a probabilidade de ocorrência e a gravidade da resposta tóxica. Este facto pode ser expresso graficamente por uma curva dose-resposta, sendo este um dos conceitos mais importantes em toxicologia e a base para os testes de toxicidade [2].

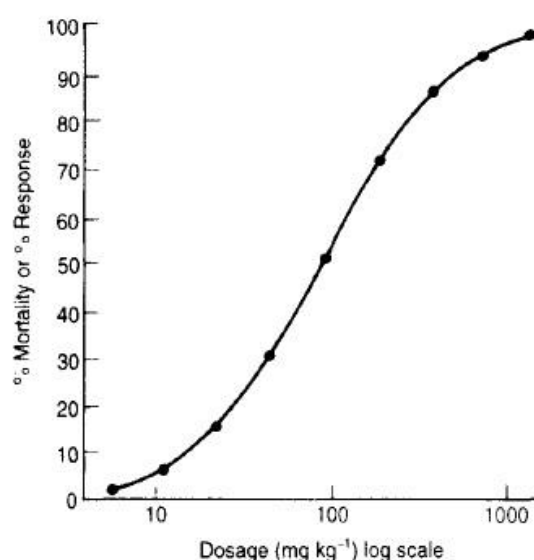


Figura 1. 1 - Exemplo de Curva Dose-Resposta [3].

A *estrutura química* é outro factor importante e dita a forma como um químico reage com o organismo e como é metabolizado e excretado [2]. As *vias de absorção* mais comuns, pelas quais os químicos dão entrada num organismo, são a inalação, a ingestão e o contacto pela pele. Dependendo do químico, da espécie exposta e das condições ambientais, pode existir uma via dominante ou diversas vias podem ser significativas e operar simultaneamente num organismo. Também, para cada via existem geralmente diferentes órgãos alvos envolvidos e, felizmente, apenas alguns

químicos são tóxicos através de todas as vias de exposição. A eficiência da absorção e o grau dos efeitos tóxicos diferem entre as diversas vias. Nos organismos aquáticos, a absorção directa a partir da água é uma via de grande importância. A absorção pode ainda ocorrer a partir dos alimentos, durante a sua passagem pelo organismo [2] [3]. Relativamente à *susceptibilidade* à acção tóxica de químicos, podem existir grandes diferenças entre grupos de organismos, entre espécies e mesmo entre diferentes estirpes da mesma espécie. Tanto os indivíduos mais novos como os mais velhos são mais susceptíveis aos efeitos tóxicos dos químicos, pois as suas funções de metabolismo e excreção são menos eficientes, havendo um maior risco de acumulação de químicos no organismo e de surgimento de efeitos tóxicos cumulativos. Do mesmo modo, os indivíduos menos nutridos são também mais susceptíveis aos efeitos tóxicos, devido a funções menos eficientes de metabolismo e excreção de compostos indesejados. Ainda, qualquer predisposição causada por uma doença que possa afectar o metabolismo e/ou a excreção influencia também o resultado da exposição tóxica [2] [3].

Um aspecto fundamental da investigação toxicológica e da avaliação dos potenciais efeitos deletérios de um químico na biota é o estabelecimento de uma relação quantitativa reprodutível entre a exposição a esse químico e uma medida dos danos para o organismo ou grupo sob investigação. A maior parte dos dados actuais de toxicologia ambiental provêm de ensaios laboratoriais controlados, designados *bioensaios*, que envolvem geralmente compostos puros e pequenas populações de organismos-teste. Um ensaio padrão de toxicidade tenta simular o que aconteceria numa grande população através da exposição e observação de apenas alguns organismos. Por questões práticas e económicas, estes testes são geralmente realizados com apenas um tipo ou espécie de organismo; testes mais sofisticados, que envolvem múltiplas espécies, são ainda pouco utilizados devido à complexidade das interacções entre espécies. Ao estabelecer a ligação entre a resposta global de um organismo e a resposta de uma população ou comunidade, são feitas suposições sobre a forma como as respostas tóxicas individuais podem ser reflectidas nos níveis mais elevados de organização biológica. A extrapolação do indivíduo para a população ou comunidade apresenta alguns desafios, uma vez que os organismos podem adaptar-se à poluição antropogénica da mesma forma como se adaptam a muitas outras variáveis ambientais, como a temperatura, salinidade e disponibilidade de oxigénio ou alimento. Os valores obtidos através de testes de toxicidade são muito dependentes das condições em que os testes são

realizados, sendo que factores como a formulação do químico, via de dosagem, regime de alimentação, temperatura, humidade e estado de saúde dos organismos podem influenciar os valores obtidos. Os dados de toxicidade devem ser cuidadosamente interpretados pois são determinados sob um conjunto de condições bem definidas (que podem ser consideravelmente diferentes daquelas que prevalecem no meio natural) e podem não ser muito reprodutíveis, na medida em que pode ser difícil controlar todas essas condições [3] [7].

A relação entre a quantidade de químico à qual um organismo é exposto e a natureza e grau dos efeitos tóxicos consequentes tem uma importância central tanto em toxicologia como em ecotoxicologia. Tipicamente, esta ligação é caracterizada através da relação entre duas variáveis, a dose de químico e a resposta associada, que providenciam as bases para os testes de avaliação da toxicidade. Os bioensaios de toxicidade são realizados através da exposição de uma população representativa de organismos a uma gama de concentrações de um químico e registando as respostas ou *endpoints* num determinado período de tempo. As respostas podem ser um fenómeno de “tudo ou nada”, como a mortalidade, ou podem ser efeitos graduais, como uma taxa de crescimento ou reprodução. Um *endpoint* é qualquer resposta quantificável que possa ser relacionada com uma dose ou exposição química, podendo incluir mudanças na actividade enzimática ou na química dos tecidos, patologias ou mesmo mudanças comportamentais. Para cada uma das concentrações ou doses de teste, a resposta da população pode ser vista ao longo do tempo ou após um período preestabelecido. Em qualquer dos casos, uma resposta como a mortalidade segue geralmente uma distribuição Normal, traçando uma curva *mortalidade no tempo definido vs concentração ou dose do tóxico*. Por razões estatísticas, o centro da curva de resposta é a zona de maior interesse, mais especificamente o ponto no qual a mortalidade para a população-teste é 50%. O valor de concentração correspondente é denominado CL₅₀ ou DL₅₀ (concentração ou dose letal 50), isto é, a concentração ou dose do tóxico que provoca a morte de 50% da população no tempo determinado. Se for conduzido um teste em que o *endpoint* é um efeito adverso que não a morte do organismo, é determinada a concentração ou dose de efeito 50 (CE₅₀ ou DE₅₀). Nesse tipo de testes é determinada a concentração ou dose que produz um determinado efeito em 50% da população. É ainda possível determinar através destes testes as maiores doses ou concentrações que não causarão toxicidade, ou seja, a concentração ou dose sem efeitos

observáveis. Contudo, esses valores são apenas significativos num teste onde uma concentração ou dose mais elevada mostrou produzir o *endpoint* [3] [7].

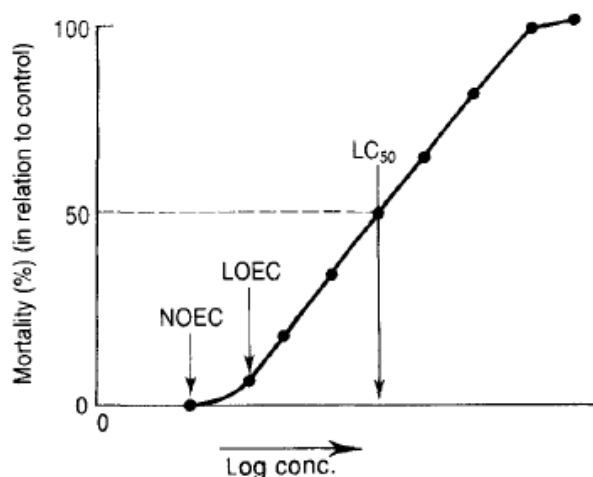


Figura 1. 2 - Exemplo de determinação da CL₅₀ [3].

O propósito dos testes de toxicidade aquática é detectar quaisquer efeitos agudos ou crônicos que possam surgir como consequência da exposição a químicos, considerando indicadores chave como sobrevivência, crescimento e capacidade reprodutora, entre outros. O estudo dos efeitos dos químicos no meio aquático requer geralmente três grupos diferentes de espécies indicadoras que são consideradas como representativas dos seus níveis tróficos, nomeadamente vertebrados, invertebrados e plantas verdes. Alguns dos factores típicos a considerar quando se selecciona uma espécie são a disponibilidade, relevância para o estudo e para o ecossistema, facilidade de manipulação, sensibilidade aos químicos a testar e existência de bases de dados. De entre os *vertebrados*, os peixes são os organismos mais representativos do seu nível trófico, pois constituem uma parte essencial de muitas cadeias alimentares. A escolha da espécie depende de questões práticas, como a disponibilidade e a relevância para o ambiente e área de interesse. Entre os *invertebrados*, as dáfrias (vulgarmente designadas por pulgas de água) são uma parte importante dos ecossistemas de água doce e constituem uma importante fonte de alimento para muitos peixes. São organismos herbívoros filtradores, o que significa que estão em contacto próximo com o ambiente aquático. Na perspectiva dos testes laboratoriais são utilizados diferentes tipos, como a *Daphnia magna*, a *Daphnia pulex* e a *Ceriodaphnia dubia*. Cada um destes é relativamente fácil de cultivar, representativo do seu nível trófico e relativamente sensível aos efeitos dos químicos. Outras espécies de invertebrados, como os moluscos,

podem também ser utilizadas em testes de ecotoxicidade. As *plantas* constituem um importante nível trófico no meio aquático pois produzem oxigénio e formam a base de muitas cadeias alimentares. As espécies tipicamente utilizadas são *Selenastrum capricornutum*, *Scenedesmus subspicatus* e *Chlorella vulgaris*. Pelo facto de possuírem um ciclo de vida curto, as algas respondem rapidamente a quaisquer alterações na sua vizinhança. Os efeitos dos químicos nas algas manifestam-se quer através de um aumento no crescimento (*boom* de algas), como através da sua inibição, efeitos indesejáveis em qualquer dos casos. As algas verdes podem substituir as plantas aquáticas nos estudos de toxicidade de água doce [2].



Figura 1. 3 - Exemplos de espécies de teste: truta arco-íris (esquerda); *Daphnia magna* (centro); *Chlorella vulgaris* (direita) [8] [9] [10].

As Normas Orientadoras da OCDE definem efeitos agudos como “efeitos letais e subletais observados após um curto período de exposição considerando o ciclo de vida do organismo”. Os *bioensaios de toxicidade aguda* são testes realizados para investigar os potenciais efeitos adversos decorrentes da exposição a um dado químico durante um curto período de tempo, geralmente entre 24h a 96h. Geralmente são incluídas no teste pelo menos quatro concentrações do químico, para além de um controlo (sem químico). Os resultados de bioensaios de toxicidade aguda podem ser representados graficamente como uma curva dose-resposta, como o teste da CL_{50} . No meio aquático, os *endpoints* mais utilizados são a morte (vertebrados) ou a imobilização (invertebrados) dos organismos. Os *bioensaios de toxicidade crónica* utilizam *endpoints* diferentes da mortalidade, isto é, observam efeitos subletais, sendo possível determinar estatisticamente níveis de concentração para os quais não se observam efeitos adversos (NOEC – *no observed effect concentration*) e níveis de concentração mínima para os quais se observam efeitos adversos (LOEC – *lowest observed effect concentration*). A mortalidade pode ser utilizada como *endpoint*, sendo que nesse caso o teste terá de envolver exposições superiores a 96h. Ainda assim, a utilização da mortalidade como

endpoint continua a ser uma medida um tanto ou quanto grosseira deste tipo de toxicidade, sendo o termo crónico convencionalmente reservado para um grupo de bioensaios subletais que envolvem *endpoints* mais subtis, como níveis de actividade bioquímica, fecundidade ou crescimento. A sensibilidade destes testes pode ser consideravelmente melhorada através da utilização dos estágios de vida mais susceptíveis (embriões, larvas) e de tempos de exposição mais longos [2] [7].

A maioria dos testes de toxicidade realizados com organismos aquáticos dizem respeito à absorção directa de químicos a partir da água, podendo aqueles encontrar-se em solução e/ou em suspensão. Apesar de a absorção ser principalmente realizada directamente a partir da água, não se pode rejeitar completamente a contaminação dos alimentos, podendo ocorrer alguma absorção a partir dessa fonte. Uma dificuldade nos testes de toxicidade aquática é a manutenção de uma concentração constante de químicos na água, podendo estes ser perdidos por absorção e metabolismo pelos organismos de teste e/ou volatilização, degradação e adsorção pela água de teste. Existem três *designs* de testes tipicamente utilizados no estudo da toxicidade em meio aquático. A escolha depende geralmente das propriedades físico-químicas do químico a testar, mas também de factores económicos e de logística. Os *testes estáticos* podem ser utilizados para testar compostos estáveis e não voláteis. Nestes, a água ou solução de teste é mantida durante todo o ensaio, não sofrendo qualquer substituição ou renovação. Nos *testes semi-estáticos ou dinâmicos*, a água ou solução de teste é substituída em intervalos regulares, geralmente a cada 24 horas, sendo tipicamente utilizados para testar compostos não estáveis. Os *testes de fluxo contínuo* mantêm um caudal e uma concentração constantes da água ou solução a testar durante todo o ensaio. Estes testes são uma mais-valia para testar compostos de natureza volátil e prevenir a acumulação de contaminação provocada por fezes, mucos e algas, mas possuem a desvantagem de serem mais complexos e dispendiosos de realizar [2] [3].

Muitos testes de toxicidade são realizados com compostos particulares, sendo esta uma parte necessária da avaliação de risco ambiental de, por exemplo, pesticidas e uma vasta gama de químicos industriais. Por vezes, são realizados testes em amostras relativamente puras dos químicos. Contudo, muitas vezes, senão mesmo na grande maioria, as amostras testadas contêm uma quantidade significativa de outros compostos que podem contribuir para a toxicidade global. Assim, devem ser levados a cabo testes com os produtos realmente libertados no ambiente, para estimar de forma realística o

impacto tóxico. Esta tarefa pode tornar-se ainda mais complicada quando se considera a poluição que existe realmente no meio ambiente. As águas residuais, domésticas ou industriais, libertadas em águas superficiais, contêm muitas vezes misturas complexas de poluentes. Apesar de a toxicidade ser geralmente aditiva, existe a possibilidade de potenciação da toxicidade quando os organismos são expostos a essas misturas, sendo a toxicidade global da mistura muito superior à soma das toxicidades dos químicos individuais que a compõem. Os testes realizados em amostras ambientais podem fornecer uma medida da toxicidade dessas misturas. Quando conjugada com análises físico-químicas, a toxicidade medida pode, por vezes, ser comparada com a toxicidade prevista (aditiva) dos resíduos químicos detectados. Contudo, muitas vezes a toxicidade medida difere muito da toxicidade prevista, existindo diversas possíveis causas para esta discrepância. Para além das questões de potenciação ou antagonismo na interacção dos químicos, a análise química pode ser incompleta ou insuficiente, negligenciando a presença de certos compostos tóxicos [3].

Além dos testes de toxicidade que envolvem a utilização de organismos vivos, existem outras formas de avaliar as propriedades tóxicas dos químicos, que têm como base a compreensão do modo de acção desses químicos. A difícil prática da extrapolação de dados de toxicidade entre espécies pode tornar-se mais fácil com uma maior compreensão dos mecanismos responsáveis por esses fenómenos, o que pode facilitar as comparações entre espécies e ajudar ao desenvolvimento de modelos para prever a toxicidade para espécies particulares. Os exemplos mais conhecidos de *modelos de previsão* da toxicidade de químicos são os modelos de relação quantitativa estrutura-actividade (QSAR). Estes modelos possibilitam a identificação de moléculas tóxicas a partir das propriedades físico-químicas de químicos presentes no ambiente. Aproximações como esta tornam-se mais viáveis à medida que o conhecimento acerca dos mecanismos moleculares de toxicidade aumenta, o que pode levar a uma maior compreensão das características moleculares que fazem com que um químico interaja de forma adversa com macromoléculas celulares. Ainda que, no seu actual estado de desenvolvimento, não sejam considerados como uma alternativa viável aos testes de toxicidade, os modelos QSAR providenciam já informações valiosas acerca das propriedades e potencial tóxico de químicos ambientais [3].

3. Os químicos e os sistemas de tratamento biológico de águas residuais

3.1 Sistemas de tratamento biológico de águas residuais

Os sistemas de tratamento biológico de águas residuais são projectados para utilizar os processos de depuração que ocorrem no meio natural de forma optimizada, num ambiente restrito e controlado. A consciencialização para as problemáticas ambientais, nomeadamente a qualidade das águas receptoras, levou ao desenvolvimento de sistemas de tratamento biológico com capacidade para remover não só substâncias consumidoras de oxigénio, como a matéria orgânica, mas também nutrientes, responsáveis pelo fenómeno de eutrofização. O desenvolvimento da indústria química e a crescente produção e utilização de químicos xenobióticos, estranhos à biosfera mas com aplicações benéficas para a sociedade, trouxe à cena novos desafios, como a remoção de compostos individuais, muitas vezes pouco biodegradáveis, das águas [11] [12].

O *tratamento preliminar* constitui o estágio inicial de um processo de tratamento de águas residuais e os seus objectivos são (1) proteger os equipamentos da estação de tratamento, através da remoção de materiais grosseiros transportados pelo afluente bruto, e (2) homogeneizar o afluente bruto, conferindo-lhe determinadas características [12]. Para o efeito, a água residual bruta afluente a uma estação de tratamento sofre uma série de etapas de tratamento físico-químico, nomeadamente: *gradagem* (remoção de sólidos grosseiros, como pedras e ramos, do afluente bruto para proteger os equipamentos dos processos subsequentes), *desarenamento* (remoção de sólidos inorgânicos pesados, como areias e limalha metálica, que podem causar desgaste excessivo em equipamentos mecânicos), *pré-arejamento* (utilizado para atingir e manter um estado aeróbio e facilitar outros processos, como a remoção de óleos e gorduras e a redução da carga de CBO), *adição de químicos* (melhora o desempenho das etapas de tratamento posteriores, como sedimentação e remoção de sólidos e gorduras), e *equalização de caudal* (utilizada para ultrapassar os problemas operacionais provocados pelas variações do caudal afluente, melhorar a performance e reduzir a dimensão e os custos dos órgãos de tratamento dos processos subsequentes) [12] [13].

O objectivo do *tratamento primário* consiste na remoção de sólidos orgânicos sedimentáveis e sólidos flotáveis. Para isto, são utilizados decantadores, órgãos que

operam segundo o princípio de que quando a água residual com sólidos em suspensão é colocada num estado de relativa calma, com uma velocidade muito reduzida, os sólidos que possuam maior gravidade específica do que a água tenderão a sedimentar no fundo e aqueles com menor gravidade específica tenderão a flutuar à superfície. Os sólidos sedimentados são removidos sob a forma de lama primária (encaminhada para a linha de lamas) e os sólidos flotados sob a forma de escumas. A eficiência deste processo é controlada por parâmetros como tempo de retenção hidráulica, temperatura, desenho do decantador e condições do equipamento [12] [13].

O *tratamento secundário*, ou *tratamento biológico*, contempla os processos que utilizam organismos e processos biológicos para converter matéria orgânica dissolvida, suspensão e coloidal em sólidos mais estáveis que possam ser removidos por sedimentação ou descarregados no meio receptor sem causar impacto negativo. A maior parte dos processos de tratamento secundário decompõe aerobiamente a matéria orgânica, produzindo dióxido de carbono, sólidos estáveis e novos organismos. No tratamento secundário podem também ser removidos nutrientes, como os compostos de azoto nos processos de nitrificação e desnitrificação, de forma a prevenir a sua descarga nas águas receptoras e os consequentes problemas relacionados com a eutrofização. Os processos de tratamento biológico podem ser divididos em duas grandes categorias: sistemas de biomassa fixa e sistemas de biomassa suspensa [12].

O *tratamento de afinação* segue-se ao tratamento secundário e é realizado para atingir níveis mais elevados de eficiência, em termos da remoção de CBO, sólidos e patogénicos, exigida nas normas de descarga para o meio receptor. Os processos mais utilizados são a filtração e a desinfecção [12].

3.1.1 O processo de Lamas Activadas

As lamas activadas são um processo aeróbio de biomassa suspensa, no qual os microrganismos crescem num reactor biológico, denominado tanque de arejamento, com a finalidade de remover a matéria orgânica solúvel e particulada. É um processo flexível e fiável, em que a matéria orgânica solúvel é reduzida a níveis baixos, produzindo um efluente de elevada qualidade com baixo teor de sólidos suspensos, devido à natureza floculenta da biomassa. Ainda que a resposta seja muitas vezes lenta, este processo é relativamente resistente a variações de curta duração de carga orgânica e de caudal. A principal desvantagem resulta da sua controlabilidade, pois a operação é

relativamente complexa, requerendo atenção e acompanhamento por parte de operadores qualificados e experientes. Os custos de capital e operação, apesar de razoáveis, são significativos [11] [13]. A **Figura 1.4** apresenta o esquema típico de um processo de tratamento biológico por lamas activadas. Existem quatro factores comuns a todos os sistemas de lamas activadas: (1) uma lama floculenta de microrganismos, também denominada licor misto (mistura entre a lama e o afluente), que é utilizada no tanque de arejamento para remover a matéria orgânica solúvel e particulada da água residual afluente; (2) a sedimentação dos sólidos no decantador secundário permite a sua remoção do caudal de processo, produzindo um efluente com baixo teor de sólidos suspensos; (3) os sólidos sedimentados no decantador secundário são recirculados novamente para o reactor biológico sob a forma de lama concentrada; (4) os sólidos em excesso são purgados para manter uma concentração de microrganismos constante no sistema [11].

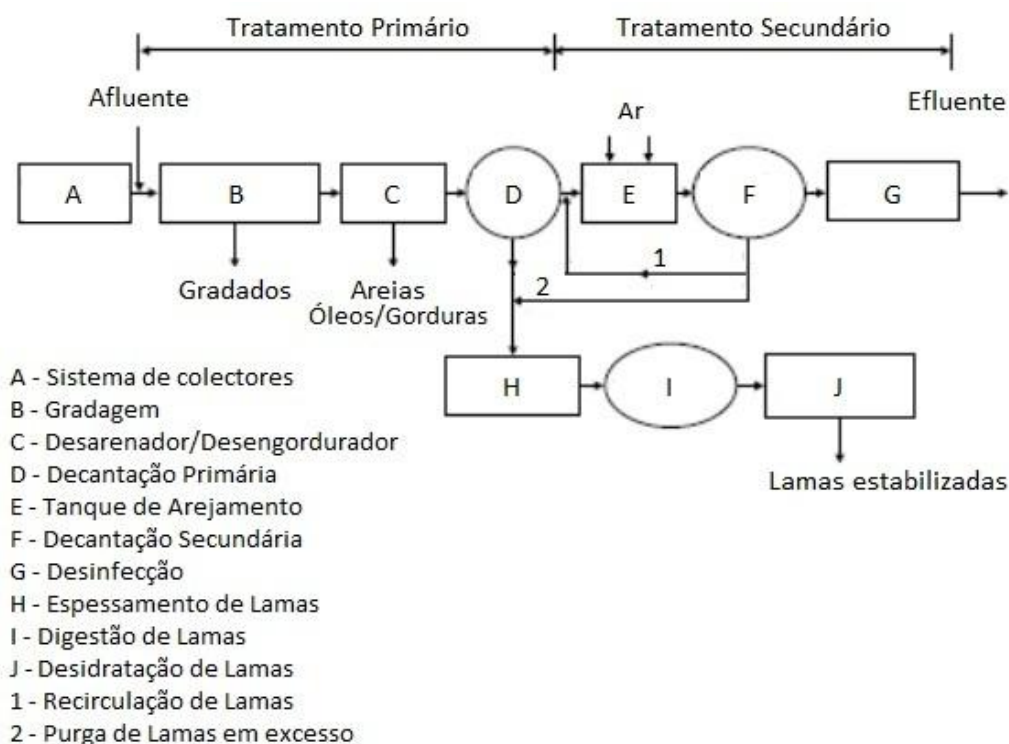


Figura 1. 4 - Esquema de tratamento biológico por lamas activadas (Adaptado de [12]).

O *tanque de arejamento* é o reactor biológico completamente aeróbio que contém a lama de microrganismos responsável pelo tratamento, desenhado para proporcionar o tempo de retenção necessário da água residual a tratar. A concentração da lama irá depender das características da água residual afluente, do tempo de retenção hidráulico do reactor e da idade de lamas (ou tempo de retenção de sólidos) do processo. Os

tanques de arejamento são tipicamente abertos e contêm equipamentos para transferência de oxigénio para a solução e fornecimento de energia de mistura para manter a lama em suspensão. A configuração dos tanques, as características do equipamento de transferência de oxigénio e de mistura e a distribuição do caudal de recirculação de lamas afectam o padrão do caudal de licor misto dentro do reactor e a performance do processo [11] [12].

Os *sistemas de arejamento* podem ser do tipo mecânico ou de difusão. Os dispositivos devem assegurar a transferência de oxigénio e a mistura das lamas de forma a mantê-las em suspensão [11] [12].

O *decantador secundário* apresenta duas funções: a de sedimentação, para remover os sólidos arrastados pelo caudal efluente do tanque de arejamento, e a de espessamento, para concentrar os sólidos que serão posteriormente recirculados para o tanque de arejamento. Desde que correctamente dimensionada, a configuração dos decantadores tem menos impacto na performance do processo do que a configuração dos reactores biológicos [11].

O caudal de sólidos concentrados e recirculados do sedimentador para o reactor biológico é geralmente denominado *recirculação de lamas*. A concentração de sólidos na recirculação de lamas depende das condições de operação do decantador, incluindo a concentração da lama no tanque de arejamento e as taxas de afluência e de recirculação de lamas [11].

Os sólidos em excesso do processo podem ser removidos a partir do fundo do decantador ou à saída do tanque de arejamento, de forma a manter o tempo de retenção de sólidos, ou idade de lamas, desejado, sendo o caudal respectivo denominado caudal de purga ou *lamas em excesso* [11] [12].

A água residual bruta afluente a uma estação de tratamento contém tipicamente milhões de microrganismos, na sua maioria não patogénicos. A *microbiologia* do processo de lamas activadas inclui maioritariamente bactérias, mas também algas, protozoários (amebas, flagelados, ciliados nadadores livres), rotíferos e vírus. Os organismos mais importantes neste processo são mesmo as bactérias, principais responsáveis pela degradação de carbono e azoto orgânicos e pela remoção da maioria dos sólidos finos e materiais coloidais e particulados, sendo ainda responsáveis pela degradação ou remoção de alguns químicos tóxicos. Após os tratamentos preliminar e

primário, a água residual contém ainda, para além de matéria orgânica dissolvida, sólidos suspensos e dissolvidos, que são uma fonte de alimento para estes microrganismos. No tratamento secundário, os microrganismos dispõem então de condições para converter rapidamente esses sólidos, que são posteriormente removidos do efluente na decantação secundária. A formação da lama activada depende então de três processos: (1) *transferência* da matéria orgânica (alimento) da água para os organismos; (2) *conversão* da matéria orgânica, através de síntese e oxidação, a produtos como dióxido de carbono, água, amoníaco, resíduos orgânicos estáveis e novas células; (3) *floculação* ou agregação de partículas finas para formar partículas de maiores dimensões [12] [13] [14].

Para manter os microrganismos do processo de lamas activadas a operarem de forma eficiente, deve ser assegurado um ambiente adequado através da manutenção de vários *factores que influenciam o processo* e da sua constante monitorização. De uma forma geral, é necessária a manutenção de uma concentração de sólidos ou floco biológico no tanque de arejamento apropriada ao caudal de água residual afluente, o alimento dos microrganismos, através do ajuste da recirculação e purga de lamas e da regulação de um nível de oxigénio dissolvido satisfatório para o processo [12].

A *carga hidráulica* é a quantidade de caudal (por área de decantação) que entra no processo de tratamento. Os sistemas são geralmente mais afectados pelas sobrecargas (causadas por águas pluviais, infiltração de águas subterrâneas ou taxas de retorno excessivas), que reduzem a eficiência do decantador (perda de sólidos no efluente) e a quantidade de lama activada no sistema [12].

A *carga orgânica* é a quantidade de matéria orgânica que entra na estação de tratamento e é geralmente medida como CBO. Nem só as fontes externas contribuem para as sobrecargas orgânicas num sistema; os próprios processos da estação de tratamento podem causar sobrecargas orgânicas ao recircular os resíduos originados pelo processo de tratamento com cargas elevadas. Uma sobrecarga orgânica resulta numa acrescida necessidade de oxigénio, que pode exceder a quantidade de ar fornecida pelos arejadores e levar à formação de condições sépticas [12].

Os *sólidos suspensos* ou os *sólidos voláteis* podem ser utilizados para representar a lama activada (microrganismos do processo). Os sólidos suspensos e os *sólidos suspensos totais* podem ser ajustados através do aumento ou diminuição das taxas de

purga de lamas em excesso e a sua determinação permite o cálculo de parâmetros como o SVI e a idade de lamas [12].

A *razão F:M* é um cálculo de controlo do processo utilizado nos sistemas de lamas activadas para controlar o balanço entre o alimento disponível (CBO ou CQO) e os microrganismos (MLVSS). A razão F:M pode ser controlada através da taxa de recirculação de lamas ou da taxa de purga de lamas em excesso. A gama de valores de F:M para uma determinada estação deve ser determinada tendo em conta a qualidade pretendida para o efluente [12].

A *idade de lamas*, ou tempo médio de retenção celular, é um dos mais importantes parâmetros operacionais num sistema de lamas activadas pois proporciona uma avaliação precisa das condições de processo e tem em consideração todos os aspectos do balanço de sólidos, sendo uma excelente ferramenta de controlo do processo de lamas activadas. O seu controlo é efectuado pelo aumento ou diminuição da taxa de purga de lamas em excesso, que resultam, respectivamente, na diminuição e aumento da idade de lamas [11] [12].

O *índice de volume de lamas* é uma medida da qualidade de sedimentação da lama activada. Valores elevados de SVI significam que a lama sedimenta mais lentamente e não compacta convenientemente, o que resulta num aumento de sólidos suspensos no efluente. Valores mais baixos de SVI correspondem a uma lama mais densa e que sedimenta mais rapidamente. O SVI é utilizado como indicador de tendência para avaliar o processo, quando comparado com valores anteriores [12].

Os microrganismos do processo de lamas activadas necessitam de *nutrientes* (azoto, fósforo, ferro e outros elementos essenciais e vestigiais) para funcionarem. Se não existirem nutrientes suficientes, a performance do processo não será a desejada. A razão mínima entre carbono, azoto, fósforo e ferro é de 100C:5N:1P:0,5Fe [12].

O *pH* do licor misto deve ser mantido numa gama entre 6,5 e 9,0, idealmente entre 6,0 e 8,0. Flutuações graduais dentro desta gama não perturbam normalmente o processo. Rápidas variações ou flutuações fora da gama podem ter como consequência a redução da actividade ou mesmo a morte dos organismos [12].

A *temperatura* é um factor muito importante na actividade dos organismos do processo de lamas activadas. À medida que a temperatura decresce, a actividade dos

organismos irá também diminuir e geralmente baixas temperaturas requerem também longos tempos de recuperação para sistemas que tenham sido perturbados [12].

A entrada de compostos que debilitem ou matem os organismos no sistema de lamas activadas é conhecida como *carga residual tóxica* e não é de todo desejável. Contudo, dependendo das características dos afluentes a uma estação de tratamento, pode dar-se a aclimação dos organismos no processo de lamas activadas, conseguindo-se uma remoção por biodegradação dos compostos tóxicos [12].

3.1.2 Legislação

As estações de tratamento existem com o propósito de evitar que matéria orgânica, nutrientes e inúmeras substâncias mais ou menos perigosas originadas pelas actividades humanas dêem entrada no ambiente. Para garantir a protecção dos meios receptores dos efeitos de tais substâncias, o panorama legal português enquadra a descarga de águas residuais tratadas no ambiente através do decreto-lei n.º 152/97 e do decreto-lei n.º 236/98.

O decreto-lei n.º 152/97, de 19 de Junho, transpõe para o direito interno a Directiva n.º 91/271/CEE, do Conselho, de 21 de Maio, no que diz respeito a algumas das condições gerais a que a descarga de águas residuais urbanas nos meios aquáticos deve observar. Este decreto-lei aplica-se à recolha, tratamento e descarga de águas residuais no meio aquático, definindo as condições a que fica sujeita a descarga de águas industriais nos sistemas de drenagem [15].

O decreto-lei n.º 236/98, de 1 de Agosto, estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade, com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos. Este decreto define especificamente as normas de descarga das águas residuais na água e no solo e nos sistemas de colectores de esgotos, visando a promoção da qualidade do meio aquático e a protecção da saúde pública, dos solos e dos sistemas de tratamento [16].

São também atribuídas *Licenças de Descarga* específicas para as ETAR, que estabelecem os valores-limite de emissão que se devem verificar no efluente final, nomeadamente em termos de sólidos (SST), matérias oxidáveis (CBO E CQO) e microrganismos (coliformes fecais) [17].

Esta legislação de pouco serve para as ETAR se não forem previstos meios de protecção dos sistemas de drenagem e de tratamento contra a descarga de substâncias perigosas e persistentes nos colectores, nomeadamente através de águas residuais

industriais (ARI). O decreto-lei n.º152/97 previa já a fixação, por parte das entidades gestoras públicas, de condições para a descarga de águas residuais industriais nos sistemas de drenagem e nas estações de tratamento de águas residuais urbanas. Desta forma, era pretendido:

- proteger a saúde do pessoal trabalhador dos sistemas colectores e estações de tratamento
- evitar danos nos sistemas de drenagem, estações de tratamento de águas residuais e equipamento conexo
- promover o bom funcionamento das estações de tratamento das águas residuais e do tratamento das lamas
- garantir que as descargas das estações de tratamento não deteriore o ambiente ou não impeçam as águas receptoras de cumprir o disposto noutras directivas comunitárias;
- acautelar que as lamas possam ser eliminadas em segurança e de um modo ecologicamente aceitável.

Assim, foram criados os Regulamentos de Descarga de Águas Residuais Industriais (RDARI). Para o subsistema de Frielas, encontra-se em vigor o RDARI [18] dos Serviços Municipalizados de Loures, de 2005, aplicável *“a todos os utentes industriais com instalações que utilizem ou venham a utilizar os sistemas públicos de drenagem para as suas descargas de águas residuais e que estejam instalados na área de intervenção da Entidade Gestora”*. Este Regulamento tem como objectivos i) harmonizar o desenvolvimento resultante da actividade industrial face às exigências de protecção ambiental; ii) assegurar a minimização dos efeitos negativos das descargas de águas residuais industriais na qualidade dos efluentes, nos meios receptores, no destino final das lamas produzidas, na durabilidade dos sistemas de drenagem, nas condições de exploração das estações de tratamento e na saúde do pessoal operador; e iii) fomentar a visão dos princípios de conservação da água como um bem económico e renovável.

3.2 Consequências dos químicos nos sistemas de tratamento biológico

3.2.1 Ocorrência de toxicidade nos sistemas de tratamento

As ETAR's tratam frequentemente uma combinação de águas residuais industriais, comerciais e domésticas, podendo ainda receber resíduos de fossas sépticas ou lixiviados de aterros. Essas águas contêm diversos compostos significativos

merecedores de preocupação e representam um risco de toxicidade para as unidades de tratamento biológico aeróbio, podendo ter um impacto adverso na sua biomassa. Apesar de ser proibido descarregar nos colectores resíduos em quantidades potencialmente tóxicas, o facto é que a toxicidade ocorre frequentemente nas unidades de tratamento biológico. À medida que a legislação se torna mais restritiva no que diz respeito à descarga de águas residuais industriais nas ETAR's, torna-se necessária uma monitorização precoce dessas mesmas descargas de forma a determinar os impactos adversos nos processos biológicos das estações [14].

As substâncias tóxicas são principalmente associadas a efluentes industriais mas, devido ao consumo crescente de produtos químicos em toda a gama de actividades humanas, podem ser encontradas em diversos tipos de águas residuais:

a) *Águas residuais domésticas* – contêm azoto amoniacal (até 50 mg/L) e podem conter, em condições sépticas, sulfuretos (até 50 mg/L). Ambos os compostos podem causar danos à fauna aquática se não forem removidos ou diluídos e dispersos. O azoto amoniacal é particularmente danoso para peixes de água doce e os sulfuretos actuam como inibidores enzimáticos numa grande variedade de organismos aquáticos, em níveis de apenas alguns miligramas por litro de água [19];

b) *Águas pluviais* – a composição das águas pluviais é muito mais variada que a das águas domésticas e é influenciada pela natureza da área de drenagem e frequência da pluviosidade. Contudo, o potencial tóxico é essencialmente associado aos metais pesados, como zinco e chumbo, invariavelmente encontrados nas descargas de *runoff* após uma chuvada [19];

c) *Resíduos agrícolas* – Estes contêm uma grande variedade de compostos que são utilizados como fertilizantes e no controlo de pragas. Os pesticidas e herbicidas são os mais potentes tóxicos aquáticos e, devido à sua toxicidade e persistência no ambiente, algumas destas substâncias foram proibidas. Os fertilizantes que contêm azoto oxidado podem também causar problemas de toxicidade humana [19];

d) *Efluentes industriais* – as indústrias representam muitas vezes uma grande contribuição para a carga afluente a uma estação de tratamento. O volume de efluentes gerados por uma fonte pode não ser tão importante como as suas características. Efluentes com cargas muito elevadas podem resultar numa sobrecarga orgânica da estação e numa reduzida performance, devido à insuficiente disponibilidade de nutrientes e oxigénio para os organismos. Outra situação a ter em conta é a presença de

compostos que, mesmo em pequenas quantidades, podem ser tóxicos para os organismos ou criar condições tóxicas no efluente ou nas lamas do processo. A contribuição industrial num processo de tratamento deve ser cuidadosamente caracterizada previamente à sua aceitação e constantemente monitorizada e controlada [12] [19];

e) **Lixiviados** – uma grande variedade de substâncias tóxicas pode lixiviar dos locais utilizados para deposição de resíduos sólidos, como os aterros ou as lixeiras, para águas superficiais ou subterrâneas [19].

Os principais problemas enfrentados pelos sistemas de tratamento biológico relativamente à toxicidade são a biodegradabilidade dos compostos potencialmente tóxicos que são transportados pelas águas residuais das diversas fontes, a capacidade de adaptação da biomassa às descargas potencialmente tóxicas e a libertação desses compostos no efluente tratado em concentrações ambientalmente seguras. O tratamento de resíduos tóxicos pode ser tecnicamente complexo e/ou dispendioso, pelo que industriais e utilizadores privados tendem a ter uma atitude relutante relativamente aos elevados investimentos necessários à instalação de um sistema de tratamento de efluentes, especialmente em períodos de recessão económica. Contudo, deve ser cada vez mais enfatizada a necessidade de tecnologias de produção mais limpas, pois a presença de instalações de tratamento de fim-de-linha (ETAR's) não pode ser considerada uma razão aceitável para a não minimização ou eliminação das perdas na fonte de origem [19]. De uma forma geral, os efluentes industriais são mais fácil e economicamente tratados quando misturados com efluentes domésticos. Deste modo, podem ser obtidos benefícios em termos de escala, equilíbrio de nutrientes e operação especializada quando os efluentes industriais são descarregados nos sistemas colectores de águas residuais. Contudo, existem várias ocasiões em que esta situação não é possível ou desejável, que contemplam: áreas rurais sem rede de esgotos; recuperação de subprodutos económica e tecnicamente viável; utilização de efluentes domésticos na irrigação; incumprimento do efluente industrial da licença de descarga imposta para descarga no sistema colector; proporção muito elevada de efluente industrial em relação aos efluentes combinados da comunidade; locais de recuperação de terras onde os produtos de remediação necessitam de ser tratados *in situ* ou transportados para outro local.

Nestas circunstâncias, é necessário um *pré-tratamento* para tornar o efluente apto para ser descarregado nos sistemas de colectores ou no meio receptor. As principais vantagens do tratamento *in situ* são a possibilidade de recuperar substâncias específicas em condições não contaminadas e os benefícios económicos resultantes dos métodos empregues. Outra vantagem é o facto de se evitar a contaminação de um caudal maior de água residual, o que provocaria maiores dificuldades de tratamento posterior ou deposição. Quando os resíduos tóxicos são de natureza orgânica, existem muitas vezes problemas no tratamento devido à inibição de crescimento bacteriano, pelo que é frequentemente mais fácil e menos dispendioso desenvolver a flora bacteriana numa instalação de tratamento *in situ* (dependendo da concentração e toxicidade das substâncias). Em certos casos, a diluição de efluentes industriais com efluente doméstico reduz a inibição tóxica, sendo preferível tratar conjuntamente os dois tipos de efluentes. Quando é decidido realizar o pré-tratamento de um efluente potencialmente tóxico, pode optar-se por um método biológico (sensível à toxicidade) ou químico (insensível à toxicidade mas geralmente mais dispendioso), sendo também útil instalar simples processos físicos que melhorem a qualidade do efluente [19].

3.2.2 Destino e efeitos dos químicos nos sistemas de tratamento

A capacidade de projectar e implementar sistemas de tratamento biológico para oxidação de matéria orgânica e remoção de nutrientes encontra-se bem estabelecida. Contudo, a tarefa de dimensionar e implementar com sucesso sistemas de tratamento biológico para biodegradação de químicos xenobióticos é ainda desafiante [11].

Devido às propriedades físico-químicas de alguns xenobióticos, os mecanismos de **remoção abiótica** podem contribuir para a sua remoção das águas residuais em etapas de tratamento físico-químico implementadas nas estações de tratamento. O efeito de compostos tóxicos na decantação primária é insignificante dado que esta é uma operação puramente física de sedimentação e floculação. Contudo, o efeito da decantação primária nesses mesmos tóxicos pode ser muito importante, pois aqueles que se encontram em suspensão, adsorvidos nas partículas sólidas, podem ser eficazmente removidos. Se por um lado a remoção de compostos tóxicos por processos físico-químicos é benéfica e reduz a inibição para o tratamento biológico, por outro concentra selectivamente esses compostos nas lamas e pode levantar problemas no tratamento e deposição das mesmas [11] [19].

A aclimação é um processo lento onde se desenvolve uma biomassa que pode sobreviver e tratar eficientemente efluentes num novo ambiente ou em condições à partida desfavoráveis, tal como o aumento gradual da concentração de tóxicos. No tratamento biológico de efluentes que contêm compostos potencialmente tóxicos, é importante a aclimação de uma população microbiológica a compostos potencialmente tóxicos e, no caso de esses serem degradáveis, que contenha número suficiente de microrganismos para realizar a sua **biodegradação**. Estes aspectos da aclimação requerem um grande cuidado na operação de arranque e podem necessitar de um período de vários meses até que seja atingida uma operação bem-sucedida. Mesmo depois de terminada a fase de arranque, processos específicos que envolvem espécies sensíveis de bactérias podem ser facilmente interrompidos por picos de carga de compostos tóxicos. Numa análise inicial, pode parecer utópica a tentativa de utilizar os sistemas de tratamento biológico para degradar químicos xenobióticos que, à partida, não são sequer biodegradáveis. No fim de contas, a degradação de matéria orgânica nesses sistemas é levada a cabo por microrganismos que utilizam essa matéria como fonte de carbono e energia. A manutenção de uma capacidade genética apropriada, de microrganismos que possuam caminhos metabólicos para degradação de compostos tóxicos, é um requisito absoluto para que ocorra a biodegradação, o que significa que as condições ambientais e operacionais devem ser as apropriadas para o crescimento dos microrganismos certos. Além de ser necessário fornecer os nutrientes e o aceitador de electrões correctos, o tempo de retenção de sólidos (ou idade de lamas) deve também ser suficientemente longo para manter os microrganismos no sistema. Caso a idade de lamas seja inferior à necessária, os microrganismos essenciais à biodegradação serão perdidos e o processo cessará. Este conceito é importante, uma vez que a degradação de muitos químicos xenobióticos ocorre de uma forma lenta, tornando relativamente longa a idade de lamas mínima para que este processo ocorra eficientemente. A descarga intermitente de químicos xenobióticos no bioreactor torna problemática a manutenção da comunidade microbiana apropriada para biodegradação e pode levar à eliminação dos organismos do sistema. Os sistemas biológicos são mais capazes de degradar eficazmente químicos xenobióticos quando estes são continuamente descarregados nos sistemas de tratamento [11] [19].

Em termos dos *impactos das descargas tóxicas* nos sistemas de tratamento biológico, existem diversos *factores operacionais* que devem ser tidos em conta na sua análise.

Para que uma descarga exerça um efeito tóxico, é necessário que um composto penetre nas células dos microrganismos e cause danos. Isto acontece se o tóxico se encontrar numa forma solúvel, o que se revela especialmente importante no caso da toxicidade provocada por metais pesados. A toxicidade é assim afectada pela *forma do tóxico*, mas também pelo facto desse se encontrar ou não ionizado (importante para compostos como amónia e cloro). O *pH* do tanque de arejamento encontra-se intimamente ligado com a forma dos tóxicos, sendo responsável pela sua mudança de forma e pela sua maior ou menor toxicidade para o sistema de tratamento [14].

Os processos de lamas activadas que operam com uma *idade de lamas* mais elevada possuem maiores números de bactérias e quantidades de sólidos inertes. Apesar de muitas bactérias serem afectadas e dos sólidos inertes reagirem com descargas tóxicas, estes processos terão mais bactérias activas que sobreviverão a uma descarga tóxica. Assim, quanto maior o número de bactérias sobreviventes, maior a oportunidade de o processo manter a eficácia de tratamento ou recuperar rapidamente dessa ocorrência [14].

A *razão massa tóxica/biomassa* é talvez o factor operacional mais importante em termos dos efeitos da toxicidade num sistema de tratamento biológico. Quanto menor esta razão, mais facilmente o processo conseguirá tolerar ou tratar uma descarga tóxica e maior será o número de bactérias que sobreviverá a essa ocorrência. A diminuição desta razão pode ser conseguida através da redução da concentração de tóxico afluente ao tanque de arejamento e/ou do aumento do número de bactérias (sólidos) no mesmo [14].

Os *impactos indesejados* de uma descarga tóxica são muitas vezes complexos e geralmente incluem perda de eficiência no tratamento, violações das licenças de descarga e aumento dos custos operacionais. De uma forma geral, os tóxicos não são específicos, isto é, não atacam apenas um grupo de organismos. Contudo, alguns grupos de organismos podem ser mais susceptíveis que outros. Nos sistemas de lamas activadas, uma descarga tóxica pode resultar em danos nas estruturas ou funções essenciais dos organismos, produzindo consequentemente condições operacionais indesejadas. Após a ocorrência de uma descarga tóxica, os primeiros impactos nos

sistemas de tratamento biológico ocorrem ao nível celular, através de danos nos componentes estruturais das paredes e membranas celulares, no material genético e nas macromoléculas (hidratos de carbono, lípidos e proteínas). As bactérias de sistemas de lamas activadas reproduzem-se muito frequentemente e em grandes números, pelo facto de retirarem muita energia do substrato que degradam, o carbono orgânico. Esta grande obtenção de energia confere-lhes uma grande capacidade para reparar mais frequentemente e com maior rapidez os danos celulares causados por compostos tóxicos. Dentro deste grupo de organismos, as bactérias organotróficas (que degradam carbono orgânico) são mais tolerantes à acção de tóxicos do que as bactérias quimiolitotróficas (nitrificantes). Os sistemas de lamas activadas conseguem assim tolerar químicos tóxicos ou ser menos susceptíveis à sua acção [11] [14]. Para avaliar estes impactos, existem vários *indicadores de toxicidade* (biológicos, químicos e físicos) que podem ser aplicados ao processo de lamas activadas.

A toxicidade no processo de lamas activadas é uma de muitas razões para a instabilidade da biomassa, que é responsável pelo ***aumento das quantidades de nutrientes no efluente*** do tanque de arejamento (amónia ionizada – NH_4^+ – e ortofosfato – $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$). As bactérias degradam CBO para obterem energia e carbono para a sua actividade celular e crescimento, removendo azoto e fósforo no processo. Após uma descarga tóxica, pode ocorrer uma diminuição da actividade celular resultante de danos sofridos pelas bactérias. Esta diminuição resulta num decréscimo da degradação de CBO e da produção de biomassa, diminuindo, conseqüentemente, a remoção de nutrientes da água residual e fazendo com que a sua concentração seja mais elevada à saída do tanque. Pode também ocorrer um ***aumento de SST no efluente*** do tanque de arejamento após um evento tóxico. As bactérias possuem filamentos que contribuem para a formação do floco, mantendo-as agregadas. Possuem também sítios ionizados ou activos, através dos quais realizam a remoção de sólidos finos pelo mecanismo de adsorção. Quando se dá uma descarga tóxica no sistema de tratamento, os filamentos das bactérias são danificados, comprometendo a estrutura dos flocos. Isto leva a que os flocos sejam facilmente quebrados pela turbulência provocada pela força de mistura da lama activada, libertando sólidos finos, como colóides e materiais particulados [14].

A ***razão CBO/CQO*** é também um indicador útil dos possíveis efeitos de uma descarga tóxica. Dos dois parâmetros, apenas a CBO é afectada pela actividade bacteriana e pode ou não ser afectada pela toxicidade. A gama de CBO obtida para uma

água residual contaminada com compostos tóxicos pode ser menor, igual ou maior àquela esperada para a água não contaminada. Na hipótese de os tóxicos se encontrarem diluídos ao ponto de não ser atingida a concentração inibitória mínima, a toxicidade não se manifestará e a gama de CBO a esperada para a água residual não contaminada, não alterando a razão CBO/CQO. No caso da água residual contaminada inibir a maioria das bactérias, a quantidade de CBO degradado será menor que a esperada, diminuindo a razão CBO/CQO. Se a água residual contaminada inibir apenas uma pequena parte das bactérias, essa poderá servir de substrato para as restantes bactérias, aumentando o valor de CBO e a razão CBO/CQO [14].

Organismos como protozoários e metazoários são comumente utilizados como *indicadores biológicos* da saúde do processo de lamas activadas. Pelo facto destes dois tipos de organismos serem facilmente observados e contados durante exames microscópicos, o seu número, a sua actividade e estrutura e a mudança nos grupos dominantes e recessivos são muitas vezes utilizados como indicadores biológicos. A diminuição ou perda de actividade, diminuição de número, regressão no grupo dominante de protozoários e gaseificação ou produção de bolhas em protozoários ciliados de haste podem ser considerados na monitorização dos efeitos de descargas tóxicas nos sistemas de tratamento. Os protozoários ciliados, especialmente os rastejantes e os de haste, dominam em condições favoráveis, com elevadas concentrações de oxigénio dissolvido, baixa poluição e ausência de toxicidade [14].

3.2.4 Controlo da toxicidade nos sistemas de tratamento

Numa tentativa de minimizar ou prevenir situações de toxicidade num sistema de tratamento biológico, podem ser tomadas diversas medidas operacionais, que incluem: identificação de potenciais fontes de descargas tóxicas, dos compostos produzidos e monitorização e regulamentação dessas descargas; desenvolvimento de indicadores de toxicidade no processo de tratamento; utilização de soluções como carvão activado granular, coagulantes e polímeros que melhorem a formação do floco e a eficiência de remoção dos compostos potencialmente tóxicos no tratamento. As potenciais fontes de descargas tóxicas podem ser identificados pela qualidade e quantidade das águas residuais descarregadas nos interceptores, pela altura do dia em que ocorrem as descargas e pela produção de condições não aceitáveis nos sistemas de colectores ou no processo de tratamento.

A equalização do caudal afluyente ao sistema poderá garantir uma concentração baixa e constante de tóxicos no reactor biológico num determinado período de tempo, possibilitando a aclimação dos organismos do sistema. A aclimação deve cessar rapidamente mal ocorram sinais de toxicidade. Choques de cargas tóxicas são inaceitáveis e devem ser evitados, mas em caso de ocorrência o caudal tóxico pode ser temporariamente dirigido para um tanque isolado para depois ser lentamente descarregada no sistema de tratamento. Devem ser desenvolvidos e utilizados, de forma rotineira ou sempre que necessários, indicadores de toxicidade simplistas e fiáveis, para que a toxicidade seja rapidamente identificada e sejam adoptadas as medidas operacionais apropriadas no processo de tratamento [14].

Os bioensaios são uma ferramenta muito útil para proteger os processos de lamas activadas de resíduos industriais tóxicos, podendo ser aplicados para identificar a toxicidade afluyente e determinar a capacidade do processo de tolerar ou reduzir essa toxicidade. Geralmente, estes ensaios medem a bioluminescência, a taxa de respiração ou a taxa de utilização de substrato, sendo que uma diminuição destes parâmetros corresponde geralmente a um fenómeno de toxicidade [14]. O teste de *bioluminescência*, sendo o Microtox[®] o mais conhecido e investigado, mede a quantidade de luz emitida pela bactéria *Vibrio fischeri* (*Photobacterium phosphoreum*), estirpe que utiliza alguma da sua energia respiratória num caminho metabólico que converte energia química em luz visível. Qualquer mudança no metabolismo ou estrutura celular provocada pela adição de um resíduo tóxico resulta numa diminuição tanto da respiração celular, como da intensidade da luz produzida. Quanto mais tóxico for o resíduo, maior a percentagem de luz perdida da suspensão de teste de bactérias [14] [20]. Contudo, vários investigadores concluíram que esta estirpe é mais sensível que a lama activada à presença de tóxicos, não sendo a mais adequada para avaliar a toxicidade afluyente a uma estação de tratamento [20]. Os *testes respirométricos* são utilizados para avaliar a toxicidade das águas residuais para bactérias heterotróficas e nitrificantes. Comparada com a bioluminescência, a respirometria da lama activada é um método mais directo para avaliar a actividade da lama e, consequentemente, a potencial presença de toxicidade. Existem diversos testes standardizados assentes em métodos respirométricos (OCDE, ISO, EPA, Strathtox, PolyTox[®]), cuja base é a diminuição da taxa de respiração (muitas vezes da taxa de consumo de oxigénio) dos microrganismos na presença de compostos tóxicos [20].

Em Portugal, a monitorização de águas residuais e efluentes complexos através de bioensaios não constitui uma prática comum em ETAR e em indústrias ambientalmente relevantes, e não se encontra prevista na legislação que regulamenta a descarga de águas residuais nos sistemas de colectores municipais e no meio hídrico receptor. Recentemente, dois importantes estudos abordaram estas lacunas. Num estudo de análise ambiental de ETAR da Bacia do Rio Trancão [29a], Picado *et al* propuseram uma bateria de testes de ecotoxicidade com diferentes organismos (bactéria, alga, crustáceo), integrados com a determinação de parâmetros físico-químicos. Esse estudo mostrou o valor acrescentado que aqueles testes apresentam para a avaliação de descargas de águas residuais nos sistemas municipais, para a gestão ambiental das estações de tratamento e para a protecção dos meios hídricos receptores. Noutro estudo [29b], Picado *et al* propuseram uma bateria de testes de ecotoxicidade (Microtox, *Daphnia*, alga), integrados com a determinação de parâmetros físico-químicos, para avaliar as águas residuais de 17 indústrias da Bacia do Rio Trancão. Neste estudo, os autores concluíram que os testes de ecotoxicidade são também importantes no apoio à tomada de decisão e na implementação de Directivas Europeias.

3.2.5 *Recuperação de uma situação de toxicidade*

Existem duas medidas operacionais que podem ser utilizadas para recuperar da toxicidade, que incluem a re-inoculação do processo de tratamento e a re-aclimação da nova biomassa (discutida anteriormente). A re-inoculação do processo de lamas activadas pode ser conseguida através da introdução de lamas de outro sistema de lamas activadas ou da adição de produtos de bioaugmentação. Estes produtos consistem em preparações bacterianas comerciais (no estado sólido ou líquido) que podem ser utilizadas para melhorar a performance da biomassa indígena, pois contêm estirpes de bactérias que possuem capacidades de degradação de resíduos específicos ou tolerância a flutuações na concentração de tóxicos. Os produtos de bioaugmentação podem ser utilizados para aumentar a capacidade dos sistemas de tratamento para degradação de produtos tóxicos muito variados, como efluentes de processamento de citrinos, químicos orgânicos (sintéticos), licor negro do processamento de polpa e papel e petroquímicos. Exemplos de tóxicos orgânicos específicos que podem ser tratados com este tipo de produtos incluem acetona, ácido acrílico, amónia, nitrito, furfural e fenol [14].

Capítulo 2

Caso de Estudo – A ETAR de Frielas

Apresentação

A SimTejo é uma entidade prestadora de serviços do Grupo Águas de Portugal, que actua na área da recolha, do tratamento e da rejeição de águas residuais. Servindo uma população de cerca de 1,5 milhões de habitantes, nos municípios de Amadora, Lisboa, Loures, Mafra, Odivelas e Vila Franca de Xira, contribui para a despoluição dos recursos hídricos das bacias do Tejo e Trancão e Ribeiras do Oeste. Para este fim, foi criado o Sistema Municipal de Saneamento, que realiza a recolha, tratamento e rejeição das águas residuais de toda a área de intervenção, provenientes das habitações, comércio e indústria. Essas águas residuais são tratadas nas várias estações de tratamento (ETAR's), sendo posteriormente devolvidas ao meio receptor ou reutilizadas para fins específicos. O plano de investimentos do Sistema de Saneamento, a concluir até 2013, inclui 32 ETAR's, 93 Estações Elevatórias (EE's) e 339 km de Interceptores e Condutas Elevatórias [21].

O Subsistema de Frielas serve parte dos municípios de Amadora, Lisboa, Loures, Mafra, Vila Franca de Xira e Sintra e é constituído actualmente pela ETAR, seis estações elevatórias e cerca de 100 Km de interceptores e emissários. Estrutura central do Subsistema, a ETAR de Frielas possui capacidade para tratar cerca de 70000 m³/dia de águas residuais, contemplando um tratamento secundário por lamas activadas e um tratamento de afinação por biofiltração e desinfecção do efluente por ultra-violeta. O efluente final tratado é descarregado num curso de água adjacente aos terrenos da ETAR (Ribeira da Póvoa) e reutilizado na rega dos terrenos e em operações de lavagem. A ETAR possui também uma linha de tratamento dos sólidos gerados no processo, constituída por unidades de espessamento, estabilização por digestão anaeróbia e desidratação das lamas [22].

. Características do Centro Operacional Frielas

As águas residuais afluentes à ETAR de Frielas são de origem doméstica e industrial, provenientes de uma rede de colectores do tipo separativo que abrangem actualmente parte dos Concelhos de Lisboa, Loures, Odivelas, Amadora, Vila Franca de Xira e em breve também Sintra e Mafra.

Considerando as características específicas das águas residuais afluentes e do nível de tratamento exigido, foi adoptado um sistema de tratamento constituído por pré-tratamento, tratamento primário, tratamento secundário (lamas activadas dimensionado para média carga) e tratamento de afinação (biofiltração e desinfecção UV). A **Figura 2.1** apresenta o mapa da ETAR e a **Figura 2.2** esquematiza a organização sequencial dos principais órgãos da estação. Seguidamente são resumidas as características dos estágios de tratamento.



Figura 2. 1 - Mapa da ETAR de Frielas (Adaptado de Google Maps)

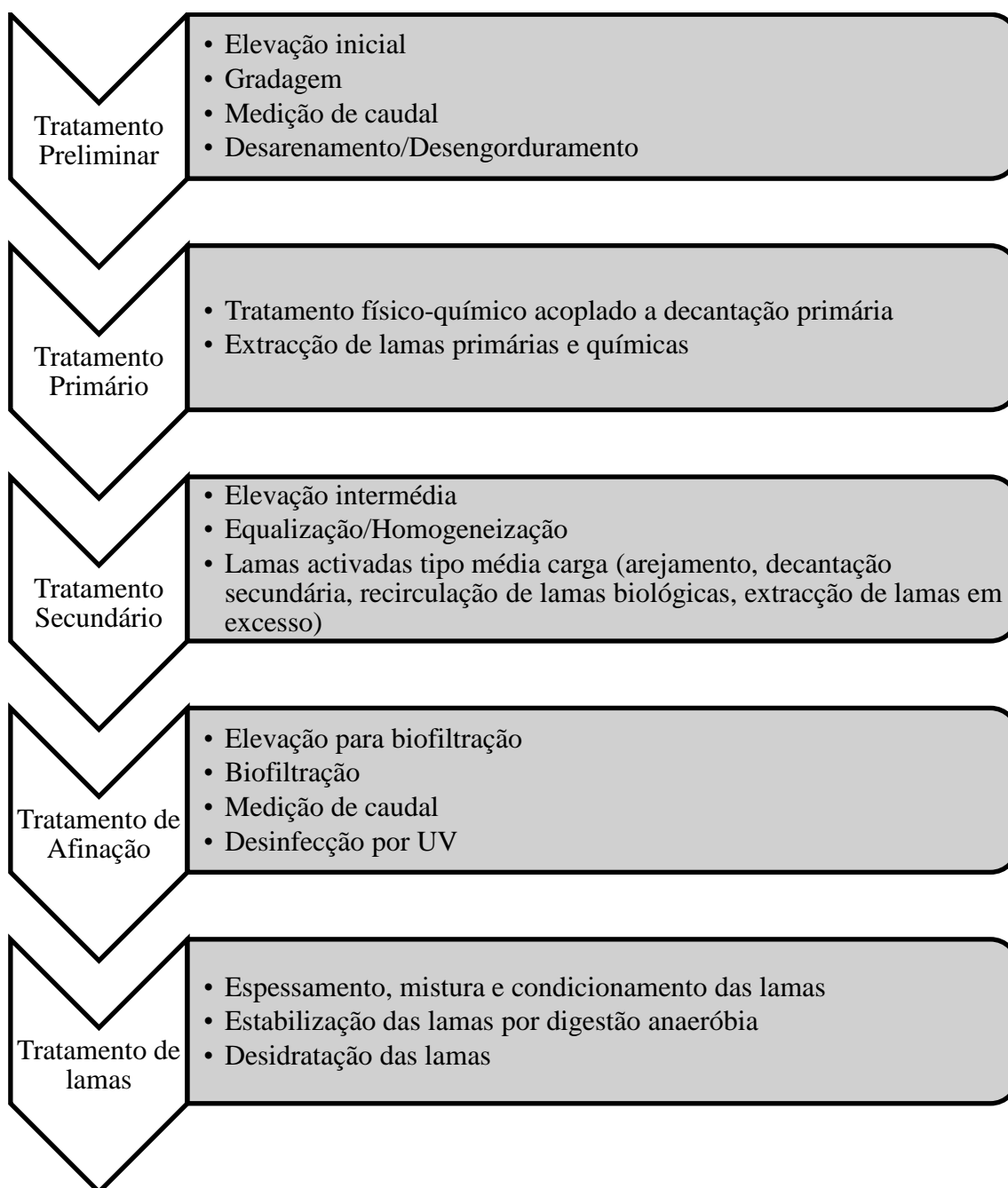


Figura 2. 2 - Organização sequencial dos processos de tratamento da ETAR de Frielas (Adaptado de [22]).

2.1 Tratamento Preliminar

- Recepção de Águas residuais afluentes
 - *de forma gravítica*

As águas brutas são conduzidas até à ETAR através de quatro colectores:

– Colector de Frietas de Ø 400mm (à entrada da Estação passa a 200mm) e Colector do Parque Industrial Ø 200mm, que dão entrada no poço provisório (imediatamente a montante do 1º estágio de elevação inicial);

– Colector Rio da Costa de Ø 1500mm e Colector P ovóide de 600 x 900 mm, que dão entrada no 2º estágio de elevação inicial.

Em cada estágio, os efluentes são descarregados numa fossa de entrada na base dos parafusos para limitar as velocidades dos afluentes.

- *por bombagem*

Chegada à ETAR dos efluentes provenientes da Estação Elevatória 3 (Interceptor da área Noroeste) que são descarregados no canal de repartição da gradagem.

- *Elevação Inicial*

- *1º Estágio*

A elevação é efectuada por parafusos de Arquimedes (2 + 1 de reserva), ao ar livre mas com cobertura para maior segurança e limitação da libertação de odores.

- *2º Estágio*

A elevação é efectuada por parafusos de Arquimedes (3 + 1 de reserva), ao ar livre com cobertura.

- *Gradagem*

- *Gradagem Grossa*: 4 grelhas com espaçamento de 100mm e garra mecânica para remoção de gradados.
 - *Tamisagem*: 4 tamisadores tipo Step-Screen com espaçamento de 6mm.

- *Medição de caudal das águas gradadas*

Após a gradagem o caudal de efluente é medido através de uma sonda ultra-sónica instalada num canal do tipo Parshall.

- *Desarenamento e Desengorduramento*

A remoção de areias e óleos e gorduras é efectuada num mesmo órgão combinado, de planta rectangular, com três tanques de tratamento. Os óleos e gorduras são removidos por injeção de ar em difusores de membranas, permitindo a sua flotação. São depois raspadas à superfície e encaminhadas para uma caleira de recolha a jusante

dos tanques onde são arrastadas, por injeção de água, até dois poços de gorduras. Posteriormente podem ser encaminhados para um separador de flutuantes ou, em opção, para um tanque de gorduras em caso de avaria do separador ou quando se encontrarem em funcionamento as instalações de concentração de gorduras. As areias depositam-se no fundo por gravidade onde são removidas por bombas de extração de areias para os classificadores de areias que as depositam em contentores.

2.2 Tratamento Primário

• Decantação primária

Os efluentes são sujeitos a uma decantação primária lamelar em tanques rectangulares, com a possibilidade de adição de reagentes coagulantes e floculantes. O sistema está dividido em 4 linhas de decantação lamelar iguais entre si. Cada linha é constituída por uma cuba de mistura rápida para adição de coagulante, uma cuba de mistura rápida para correcção do pH por injeção de leite de cal, uma cuba de mistura lenta para adição de floculante e um decantador lamelar. Após a decantação os efluentes prosseguem através de uma conduta, onde é medido o caudal, para a elevação intermédia. As lamas decantadas são extraídas por bombas e encaminhadas para os espessadores gravíticos da linha de lamas.

2.3 Tratamento Secundário

• Elevação intermédia

A montante dos tanques de equalização encontra-se a elevação intermédia, assegurada por quatro parafusos de Arquimedes (3 + 1 reserva), que permitem elevar a totalidade do caudal afluente para os tanques de equalização.

• Tanque de Equalização

Os três tanques de equalização têm um volume total de 16465 m³ e comunicam entre si através de um descarregador superficial e de uma válvula mural motorizada localizada junto à soleira de cada tanque. Servem, simultaneamente, para limitar o caudal afluente ao tratamento biológico a um valor máximo de 4.650 m³/h, e regularizar as cargas afluentes. De modo a manter em suspensão as matérias sólidas residuais, e também homogeneizar e arejar as águas residuais, cada um dos tanques está equipado com sistemas de agitação e arejamento.

- Tratamento Biológico de tipo Lamas activadas

Este tratamento é composto pelos seguintes órgãos:

- Seis tanques de arejamento com um volume unitário de 4000m^3 , onde se irá efectuar, em presença de oxigénio, a degradação da matéria orgânica por microrganismos aeróbios (tanques de fluxo de pistão e lamas activadas em média carga).

- 6 pares de decantadores secundários que permitem separar a água tratada da lama activada de forma a reutilizar a biomassa.

- Recirculação das lamas, permitindo alimentar de novo os tanques de arejamento com a lama activada decantada e manter um meio em que a relação entre a CBO afluente e a massa de lama activadas corresponde à carga mássica prevista de funcionamento.

- Extracção de lamas biológicas em excesso, que são encaminhadas para a flotação na linha de lamas.

2.4 Tratamento de Afinação

- Elevação final

Permite elevar o efluente do tratamento secundário para a biofiltração através de 3 bombas (2 + 1 reserva) de tipo centrífugas instaladas em tubos.

- Biofiltração

Após a decantação secundária, e para obtenção da qualidade exigida (em CBO_5 e SST), os efluentes são sujeitos a um tratamento de biofiltração. Num único órgão realizam-se simultaneamente o abatimento da poluição solúvel e a clarificação do efluente por filtração através do leito de biomassa. Este conjunto constitui um bioreactor do tipo pistão, para a fase líquida e gasosa.

- Medição de caudal final

Na tubagem que conduz o efluente tratado da biofiltração para a desinfecção UV está instalado um medidor de caudal electromagnético.

- Tratamento UV

Antes da rejeição do efluente no meio receptor e para obtenção da qualidade biológica fixada (2000 E. coli. / 100 ml), o efluente é desinfectado por radiação ultravioleta.

- Descarga no meio receptor

O efluente tratado é encaminhado para a Vala Real, que se encontra ligada à Ribeira da Póvoa por um sistema de comportas de maré que permitem isolar a Vala e descarregar o efluente mesmo que a cota da superfície líquida da Ribeira se encontre mais elevada.

Os dados de dimensionamento da estação e restantes características encontram-se em **Anexo**.

Caracterização da envolvente

Como mencionado, a ETAR de Frielas recebe não só as águas residuais domésticas dos vários municípios abrangidos pelo Subsistema, mas também muitos e variados efluentes industriais, que constituem uma contribuição muito significativa para a estação.

O interceptor do Rio da Costa inicia-se em Alfovelos (Amadora) e absorve os efluentes das bacias dos municípios de Amadora, Lisboa (Calçada de Carriche) e limites Loures/Odivelas. Além de efluente doméstico, absorve muitos efluentes industriais provenientes de pequenas e médias indústrias, muitas das quais de carácter familiar, pertencentes às mais variadas áreas de actividade, como mecânica e reparação automóvel, metalúrgica e metalomecânica, artes gráficas e impressão, fabricação e tratamento de superfícies metálicas e alimentação e hotelaria. A principal zona industrial identificada é o parque industrial de Famões (Odivelas). No sector dos serviços destacam-se os estabelecimentos de restauração (restaurantes, pastelarias) [23] [24].

O emissário da Estrada Nacional n.º 8 (EN8) recebe essencialmente as águas residuais da Póvoa de Santo Adrião, uma área maioritariamente urbana mas também com muita indústria de pequena e média dimensão, novamente de carácter mais familiar, onde se destacam as áreas da mecânica e reparação automóvel, artes gráficas e

impressão, fabricação e tratamento de superfícies metálicas, produção de colas e silicones e produção de químicos de especialidade (limpeza, desengordurantes, desincrustantes) [23] [25].

Do interceptor de Lousa, na área noroeste, a estação recebe efluentes de indústrias de maiores dimensões, nas áreas de actividade da metalomecânica, artes gráficas e impressão, produção de sebo, farmacêutica, química fina e de especialidade, produção e conservação alimentar e produção animal. Destaca-se ainda a recepção de efluentes de um grande mercado abastecedor [23].

Através do colector do parque industrial de Frielas chegam efluentes de indústrias de pequena e média dimensão, nas áreas de actividade da química, tintas, indústria de máquinas, mecânica, reparação e pintura automóvel, fabricação e tratamento de superfícies metálicas, madeiras e derivados, artes gráficas e impressão, indústria alimentar e hotelaria [23].

Para além dos poluentes transportados pelas águas residuais domésticas e águas pluviais, muitos compostos potencialmente perigosos e tóxicos são introduzidos no sistema de tratamento da estação através de todos os efluentes industriais apresentados. Os poluentes que poderão ser tipicamente encontrados nos efluentes das principais actividades identificadas são identificados em **Anexo**.

Definição do problema

Desde a sua entrada em funcionamento, em 1997, a ETAR de Frielas tem-se debatido constantemente com constrangimentos ao nível da gestão, operação e manutenção do sistema de tratamento biológico, entrando muitas vezes em incumprimento com os objectivos de qualidade do efluente tratado, definidos na sua licença de descarga.

A ETAR revela deficiências conceptuais, de dimensionamento e de equipamento que condicionam indubitavelmente a fiabilidade e robustez do tratamento existente. A auditoria realizada no ano de 2010 detectou:

- uma eficiência de remoção praticamente nula dos tanques de remoção de óleos e gorduras;

- a necessidade de optimização do tratamento físico-químico face ao aumento de produção de lamas primárias, para diminuir a carga afluente ao tratamento biológico e as necessidades de oxigénio, numa lógica de flexibilidade de tratamento biológico e eficiência energética;
- a necessidade de alteração do modo de funcionamento do tanque de equalização, de forma a que seja possível controlar o tempo de retenção do efluente primário e, desta forma, preservar os ácidos gordos voláteis (AGV) sem septicidade;
- a necessidade de optimização do funcionamento automático do arejamento na primeira parte dos tanques de arejamento, de forma a melhorar as características das lamas activadas;
- a necessidade de alteração da alimentação dos decantadores secundários, uma vez que não existe flexibilidade hidráulica entre aqueles e os reactores biológicos, o que impossibilita, por exemplo, a manutenção de uma carga mássica apropriada.
- a falta de fiabilidade do funcionamento das pontes dos decantadores secundários.

Se estas deficiências não permitem a manutenção da fiabilidade do processo e de uma qualidade apropriada da água tratada, as características (muitas delas desconhecidas) dos efluentes urbanos e industriais recebidos podem agravar ainda mais esta situação. Assim, a panóplia de compostos potencialmente perigosos e tóxicos afluentes à estação poderá ter um impacto acrescido não só no sistema de tratamento biológico, mas também no meio aquático receptor do efluente tratado, pelo facto dos órgãos da estação se encontrarem em sub-rendimento.

Objectivos do Estudo

Sob a premissa anterior, foi tomada a decisão de realizar um Estudo Ecotoxicológico que envolvesse pontos determinados do sistema de colecta de afluentes, abrangendo ainda pontos significativos do sistema de tratamento instalado na ETAR. Os principais objectivos do Estudo foram:

- avaliar o potencial tóxico de afluentes seleccionados;
- avaliar o impacto da toxicidade no sistema de tratamento biológico;
- avaliar o potencial tóxico do efluente tratado da ETAR no meio receptor.

Estas avaliações foram realizadas com recurso à determinação de parâmetros físico-químicos, a bioensaios (com organismos relevantes para o tratamento biológico e para o meio receptor) e a modelos de previsão de toxicidade.

O Estudo pretendeu também contribuir para a aquisição de dados e para o avanço do conhecimento em matéria da toxicidade e dos efeitos de efluentes complexos nos sistemas de colecta e tratamento de águas residuais e nos meios hídricos receptores.

Capítulo 3

Metodologia

1. Pontos e métodos de amostragem

Para a realização deste Estudo, foram selecionados pontos significativos da rede de interceptores e do sistema de tratamento instalado na ETAR de Frielas. Em termos dos afluentes recebidos pela ETAR, a escolha dos pontos de amostragem recaiu sobre:

- o Interceptor do Rio da Costa (na sua chegada à ETAR) e o Emissário da EN8 (na Estação Elevatória da Flamengo), para avaliar os potenciais efeitos tóxicos de caudais urbanos (doméstico/industrial);
- as caixas de ligação à rede municipal de duas indústrias pertencentes ao interceptor de Lousa, uma do sector alimentar e outra do sector químico, para avaliar os potenciais efeitos tóxicos de efluentes industriais específicos.

Esta escolha deveu-se ao levantamento realizado previamente ao início do estudo sobre o tipo de indústria abrangido por cada ponto de amostragem. Os pontos escolhidos dentro do sistema de tratamento foram o efluente da Equalização (afluente aos tanques de arejamento) e o efluente da Decantação Secundária. As **Figuras 3.1 e 3.2** apresentam a localização dos pontos de amostragem.

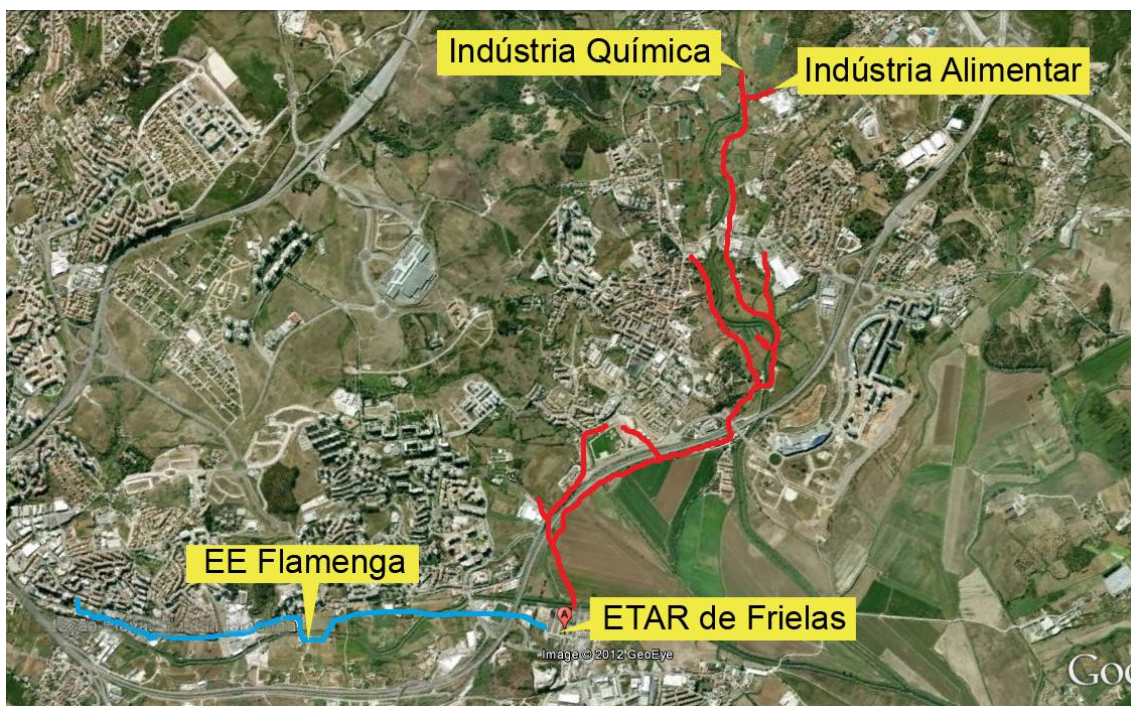


Figura 3. 1 - Pontos de amostragem 1/2 (Adaptado de Google Maps).



Figura 3. 2 - Pontos de amostragem 2/2 (Adaptado de Google Maps).

Por questões de logística e disponibilidade de meios humanos e materiais, foi acordado com a gestão da ETAR que a realização do Estudo se processaria em duas fases. Numa primeira fase (*Campanha 1*), foi realizada a avaliação do potencial tóxico

dos afluentes do interceptor do Rio da Costa (amostragem no ponto de entrada na ETAR) e do emissário da Estrada Nacional 8 (amostragem na Estação Elevatória da Flamengo), contemplando ainda os pontos dentro do sistema de tratamento. Na segunda fase (*Campanha 2*), foi realizada a avaliação do potencial tóxico para o sistema de tratamento e para o meio receptor de duas indústrias específicas, uma do sector alimentar (processamento e conservação) e outra do sector químico (química fina), sendo também contemplados os pontos dentro do sistema de tratamento.

De forma a conciliar da melhor forma os procedimentos necessários à realização do Estudo com os procedimentos instituídos na ETAR, os dias e horários para amostragem dos afluentes foram escolhidos para coincidirem com a amostragem existente no sistema de tratamento, para os seus diversos pontos. Assim, as amostragens foram realizadas entre 2^a-feira e 3^a-feira e entre 5^a-feira e 6^a-feira, sendo os testes PolyTox[®] realizados à 3^o-feira e 6^o-feira, respectivamente.

Para os afluentes (Rio da Costa/EN8 e Indústrias), as amostras foram recolhidas com amostradores automáticos calibrados, durante um período de 24h e em 24 fracções individuais, correspondendo cada fracção à recolha de 600mL por hora.

Após a recolha, os amostradores foram transportados até à ETAR, registando-se sob a forma de fotografia o aspecto de cada fracção, para obter um comparativo da evolução do afluente ao longo das 24 horas. Amostras compostas de cada ponto foram preparadas a partir das fracções individuais, sendo separados volumes para testes PolyTox[®], *D. magna* e CQO. Em casos pontuais, foram preparadas amostras compostas de fracções consideradas suspeitas, com características (como cor ou cheiro), substancialmente diferentes das restantes.

Das amostras compostas recolhidas nos habituais procedimentos da ETAR para os pontos seleccionados do sistema de tratamento (efluente da equalização e efluente do decantador secundário) foram também separados volumes para testes PolyTox[®] e *D. magna*.

A **Figura 3.3** sumariza a sequência de procedimentos para amostragem e análise das amostras de águas residuais.

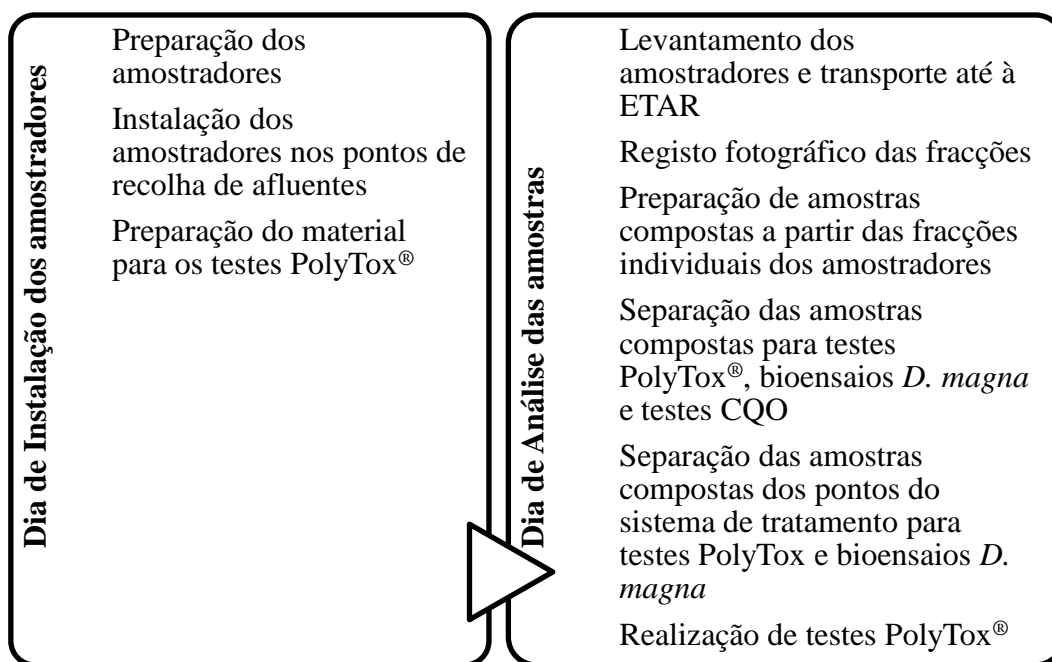


Figura 3. 3 - Sequência de operações para amostragem e análise de amostras.

A calendarização das Campanhas e respectivas actividades, bem como o Plano de Amostragem e os modelos das folhas de registo dos ensaios, encontram-se em **Anexo**.

2. Determinação de parâmetros físico-químicos

Para todas as amostras de afluentes recolhidas foram determinados o pH (por potenciometria) e a carência química de oxigénio – CQO – (por método de refluxo aberto). Para as amostras recolhidas internamente na ETAR, foram determinados a carência bioquímica de oxigénio ao fim de 5 dias (CBO₅), a CQO e os sólidos suspensos totais (SST), através dos procedimentos acreditados pela Unidade de Laboratório da ETAR. Parâmetros importantes do controlo de processo, como o rácio de biodegradabilidade CBO₅/CQO, o índice de volume de lamas (SVI) e a idade de lamas foram também determinados. Estes dados foram cruzados com os dados dos testes de toxicidade para aferir a susceptibilidade e a capacidade de resistência do sistema de tratamento biológico aos potenciais efeitos tóxicos dos afluentes.

3. Análise qualitativa de compostos orgânicos

Amostras seleccionadas das duas campanhas foram enviadas para o Laboratório de Referência do Ambiente (LRA), sob a tutela da Agência Portuguesa do Ambiente (APA), para despistagem qualitativa dos principais compostos orgânicos presentes nas amostras através da técnica de Cromatografia Gasosa acoplada de Espectrometria de Massa (GC/MS).

4. Testes de toxicidade – Bioensaio

A avaliação do potencial tóxico dos afluentes da ETAR, dos seus efeitos no sistema de tratamento biológico e da evolução da toxicidade no sistema de tratamento foi realizada, em ambas as Campanhas, com recurso ao teste PolyTox[®]. O bioensaio da *Daphnia magna* (*D. magna*) foi a ferramenta escolhida para avaliar os potenciais efeitos tóxicos do efluente tratado da ETAR e das restantes amostras sobre o meio receptor. Este ensaio foi apenas realizado para amostras recolhidas durante a 1^a Campanha.

4.1 Teste PolyTox[®]

O PolyTox[®] (**Figura 3.4**), produto da Polibac Corporation comercializado pela InterLab, consiste num teste *standard* simples e rápido para medir a toxicidade de águas residuais ou químicos para a biomassa de sistemas de tratamento biológico de águas residuais. O *kit* contém culturas especializadas de microrganismos que ocorrem naturalmente no ambiente aquático (semelhantes aos encontrados num processo de tratamento por lamas activadas) e consegue determinar a toxicidade de águas residuais ou químicos em sistemas de tratamento biológico em 30 minutos, sem necessitar de instrumentação onerosa. A avaliação do efeito inibitório de águas residuais ou químicos para as culturas microbianas é realizada através da medição da taxa de respiração sob condições definidas, na presença de diferentes concentrações da água residual ou químico(s) a testar. A taxa de respiração representa o oxigénio consumido pela cultura microbiana aeróbia e é expressa em mg O₂ por litro por minuto. Através da avaliação da taxa de respiração para várias concentrações, é possível prescrever concentrações não inibitórias da água residual ou químico(s). O efeito inibitório ou tóxico associado a uma concentração específica é expresso como uma percentagem da taxa de respiração da linha de base, sendo recomendada a realização de testes a, pelo menos, cinco

concentrações diferentes. A concentração de efeito CE_{30} , que provoca uma inibição de 30% na taxa de respiração dos organismos de teste, é definida como o limiar para ocorrência de efeitos tóxicos num sistema de tratamento biológico. Desta forma, é considerado que uma inibição da respiração superior a 30% representa efeitos potencialmente tóxicos para os organismos dos sistemas de tratamento [26]. Diversas empresas, das mais variadas áreas de actividade, recorreram já à contratação dos serviços da Polibac Corporation para investigar a toxidade dos efluentes produzidos nas suas instalações. Em **Anexo** é apresentada uma compilação de casos de estudo de aplicação do PolyTox[®], solicitados à InterLab. O PolyTox[®] foi já utilizado para investigar os efeitos de misturas de químicos orgânicos e ainda num estudo de análise ambiental de ETAR em Portugal [27] [28] [29a].



Figura 3. 4 - Kit PolyTox[®] [26].

Os testes são realizados em frascos *standard* de determinação de CBO (vidro escuro, 300mL) com agitação contínua do conteúdo, num ambiente de temperatura controlada de $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ (estufa de incubação), e o oxigénio dissolvido é medido recorrendo a um medidor de oxigénio (**Figura 3.5**).



Figura 3. 5 - Montagem para realização de ensaios - Teste PolyTox[®].

Para cada amostra, a sequência de procedimentos para realização do teste PolyTox[®] foi a seguinte:

- i) Determinação da *linha de base* do teste com água destilada, para obter a taxa de respiração dos microrganismos do kit PolyTox[®] na ausência de uma amostra potencialmente inibitória (DOUR_S). Para o efeito, efectua-se o arejamento de 1/2 litro de água durante 30 minutos para saturar a água com oxigénio. A determinação da taxa de respiração dos microrganismos da mistura PolyTox[®] entre os 19 e 21 minutos de teste permite a obtenção da linha de base.
- ii) Determinação da taxa de respiração dos microrganismos presentes na amostra – *actividade de fundo* (DOUR_B) – para cada amostra. Um volume de 1L de amostra da água residual a testar é arejado durante 30 minutos, de forma a saturar a amostra com oxigénio e garantir que este se encontra disponível para os microrganismos presentes. A determinação da taxa de respiração dos microrganismos da água residual entre os 19 e 21 minutos de teste permite a obtenção da actividade de fundo.
- iii) *Ensaio de toxicidade* para a amostra, onde é determinada a taxa de respiração dos microrganismos do kit PolyTox[®] na presença da amostra de água residual (DOUR_T). Neste ensaio, a população do kit é misturada com um litro de amostra de água residual, previamente arejada durante 30 minutos, para avaliar os efeitos da exposição a uma amostra potencialmente tóxica. A saturação da amostra com oxigénio garante que a inibição da respiração ocorre devido aos efeitos dos compostos presentes na amostra e não pela ausência de oxigénio. Novamente, é feita a determinação da taxa de respiração dos microrganismos da mistura PolyTox[®] entre os 19 e 21 minutos de teste.
- iv) Determinação da toxicidade da amostra testada, através da folha de cálculo fornecida pela empresa que comercializa o teste PolyTox[®]. O valor de toxicidade tem em conta os valores de taxa de respiração obtidos nos testes de linha de base, actividade de fundo e ensaio de toxicidade, segundo a fórmula:

$$\%Inibição = \left(1 - \frac{DOUR_T - DOUR_B}{DOUR_S}\right) \times 100$$

Durante a 1ª Campanha, foram realizados testes PolyTox[®] apenas para as amostras brutas (100% de concentração), determinando os potenciais efeitos tóxicos dos afluentes e efluentes sem diluição. Na 2ª Campanha foram realizados testes PolyTox[®] para todas

as amostras brutas e para amostras diluídas que apresentaram valores de inibição superiores a 30% (valor limiar de toxicidade tolerável) no teste em bruto.

O teste PolyTox[®] foi ainda utilizado para testar compostos químicos de referência, tanto isoladamente como em misturas, para determinar valores de inibição e avaliar os possíveis efeitos interactivos desse tipo de compostos numa água residual. Os compostos seleccionados foram um detergente inorgânico (lauril sulfato de sódio), um metal (cromo hexavalente) e um orgânico clorado (3,5-diclorofenol), considerados representativos das suas classes com base na envolvente doméstica/industrial da ETAR de Frielas e nos poluentes que dela decorrem. O procedimento foi semelhante ao descrito, com a diferença de que não foi determinado o valor de actividade de fundo. Os químicos foram testados isoladamente, em diferentes concentrações, e em misturas, de forma a determinar valores de CE₃₀ e CE₅₀ e avaliar os efeitos de interacção dos compostos quando presentes numa mistura de água residual.

4.2 Bioensaio *Daphnia magna*

A *Daphnia magna* é um invertebrado muito usado em bioensaios toxicológicos, nos testes requeridos pela legislação nacional e europeia para a avaliação ecotoxicológica de novos agentes químicos, de efluentes urbanos e industriais e de ecossistemas de água doce [30]. A *D. magna* é um microcrustáceo de água doce, com cerca de 1.5 mm de comprimento, vulgarmente designada por pulga-de-água devido aos movimentos específicos das antenas. Organismo ubíquo, habitante comum das águas doces interiores a nível global, a *D. magna* alimenta-se de algas e é o alimento principal de vários peixes. Em condições naturais, a *D. magna* reproduz-se por partenogénese cíclica, mecanismo que fornece tanto clones de longo termo como populações com reprodução sexuada. Durante a maior parte do ano, as populações naturais de *D. magna* são constituídas maioritariamente por fêmeas, pois os machos apenas abundam na Primavera e Outono ou quando ocorrem condições ambientais desfavoráveis, como baixas temperaturas ou grande densidade de indivíduos e subsequente acumulação de produtos excretorios. Em condições de laboratório, num ambiente favorável e constante, a reprodução sexuada normalmente não ocorre e a *D. magna* reproduz-se apenas partenogenicamente, originando numerosos descendentes geneticamente idênticos às fêmeas progenitoras o que permite eliminar a variabilidade de ordem genética dos bioensaios. O seu ciclo de vida varia entre cerca de 40 dias (a 25 °C) e 56 dias (a 20°C). Quando mantida em laboratório, esta espécie tem, normalmente, juvenis de 2 em 2 dias

e precisa de 6 a 10 dias para dar origem à primeira ninhada. Uma característica particular a este crustáceo é a muda diária da carapaça, fenómeno que está associado à libertação dos ovos [30]. O teste ISO de inibição da mobilidade da *D. magna* avalia os efeitos de químicos e efluentes domésticos e industriais nos sistemas de água doce, avaliando também a qualidade dos últimos. O ensaio permite a determinação da CE₅₀, isto é, a concentração de químico, efluente ou água que inibe a mobilidade em 50% da população de *D. magna*, num período de ensaio entre 24h a 48h [31].

Para o Estudo em questão foi elaborado um protocolo de ensaio baseado no teste *standard* fornecido pela Norma ISO 6341 e no teste comercial DAPHTOXKIT FTM MAGNA da Microbiotests [32], para avaliação qualitativa do potencial tóxico das amostras testadas. Para os ensaios, foi estabelecida uma parceria com o Aquário Vasco da Gama, garantindo total acesso às suas culturas de *D. magna* e cedendo um espaço e meios materiais. Para cada conjunto de ensaios, o procedimento seguido foi o seguinte:

- i) Previamente a cada conjunto de ensaios, uma quantidade de indivíduos adultos foi transferida dos tanques de cultura principais para um aquário, sendo a selecção feita por tamanho através de camaroeiros. A nova cultura foi alimentada com uma estirpe de micro alga de água doce e mantida num ambiente controlado, com água envelhecida (para eliminar a presença de cloro residual) saturada de oxigénio a uma temperatura entre 20°C a 25°C. Desta forma, foram obtidos indivíduos juvenis com cerca de 30 horas para os ensaios. A fase de desenvolvimento dos juvenis é escolhida pela maior sensibilidade aos potenciais efeitos de tóxicos nas águas.
- ii) De cada amostra recolhida (afluentes e efluentes) foram preparadas diluições de 75%, 50% e 25% para serem ensaiadas juntamente com a amostra bruta (100%).
- iii) Cada uma das diluições de cada amostra foi ensaiada em triplicado, para despistar quaisquer falsos resultados. Dez mililitros (10mL) de amostra bruta e de cada diluição foram transferidos para placas de Petri pequenas, às quais foram adicionados cinco (5) indivíduos juvenis de *D. magna* com cerca de 30 horas. Ao mesmo tempo, foi realizado um controlo em triplicado com 10mL de água de manutenção arejada e 5 indivíduos juvenis em cada placa. Todas as placas foram mantidas durante 24 horas numa estufa entre 20°C a 25°C, no escuro e cobertas com uma película para prevenir a evaporação da amostra. A **Figura 3.6** apresenta um esquema do teste.

iv) Após 24 horas, as placas foram retiradas da estufa e realizou-se a contagem dos indivíduos que se encontravam completamente imobilizados no líquido, através de observação com uma lente de ampliação.

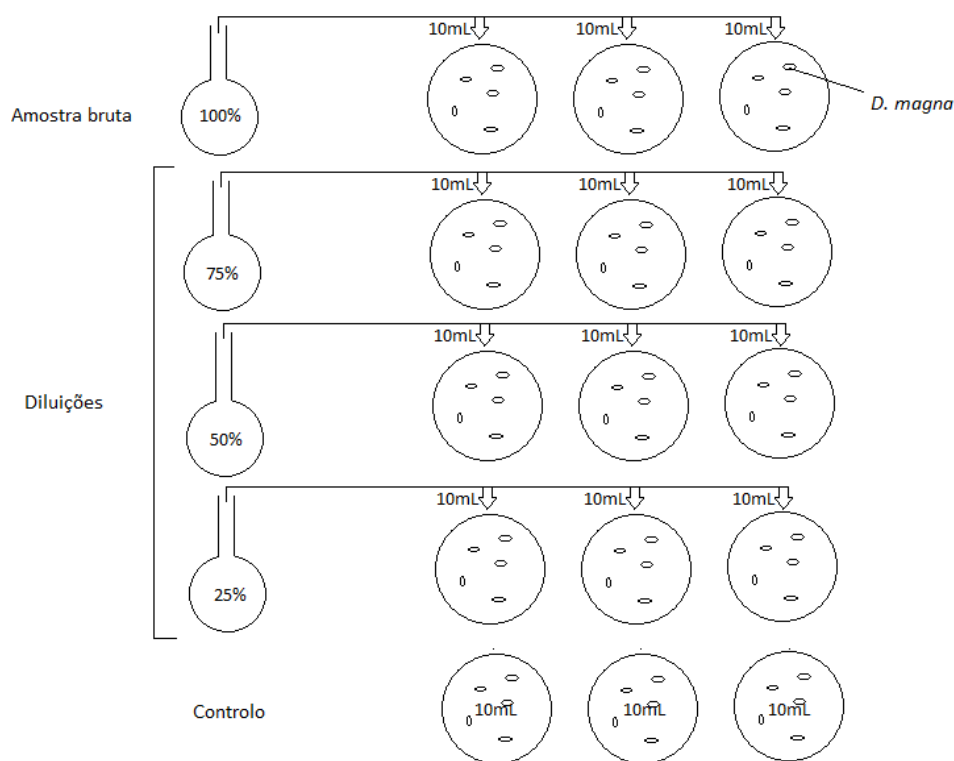


Figura 3. 6 - Esquema de um bioensaio *D. magna*.

5. Modelos de previsão de toxicidade

Os modelos de previsão foram utilizados para prever o destino ambiental, os potenciais efeitos tóxicos e o potencial de acumulação dos compostos orgânicos mais relevantes identificados nas análises qualitativas das amostras dos afluentes recolhidos. Para tal, foram escolhidos dois programas, o ECOSAR e o PBT Profiler, que se baseiam em relações quantitativas de estrutura-atividade (modelos QSAR). Ambos os programas requerem a introdução do nome/n.º CAS do químico a modelar, após a qual cada programa devolve a estimativa das propriedades do químico.

5.1 ECOSAR

O ECOSAR (*Ecological Structure Activity Relationships*) da EPA é um sistema de previsão computadorizado que realiza a estimativa da toxicidade em meio aquático. O programa utiliza relações estrutura-atividade para estimar a toxicidade aguda e crónica

de químicos em organismos aquáticos como peixes, invertebrados e plantas. Assim, é realizada a previsão da toxicidade aquática de químicos para os quais não existem testes, baseada nas suas semelhanças estruturais com químicos para os quais existem estudos de toxicidade aquática. Os dados de toxicidade utilizados na construção do programa são recolhidos de estudos experimentais, quer publicamente disponíveis quer confidenciais. A aplicação destas relações é já uma técnica utilizada rotineiramente pela EPA para estimar a toxicidade de novos químicos, previamente à sua produção e comercialização. As relações estrutura-actividade exprimem correlações entre as propriedades físico-químicas de um composto e a sua toxicidade dentro de uma classe específica de químicos. Contudo, apenas compostos orgânicos podem ser modelados no programa e, no caso de a amostra ser uma mistura, cada composto deve ser introduzido separadamente, pelo que a estimativa não prevê os efeitos interactivos entre os diversos compostos [33].

5.2 PBT Profiler

O PBT Profiler – *Persistent, Bioaccumulative, and Toxic Profiles Estimated for Organic Chemicals*) [34] – desenvolvido pelo *Environmental Science Center* numa parceria com a EPA, consiste numa ferramenta de diagnóstico para químicos para os quais não existem dados experimentais. Tal como o ECOSAR, utiliza métodos computadorizados, como relações estrutura-actividade e cenários de referência de libertação de poluentes, para prever dados como propriedades físico-químicas, destino ambiental, bioconcentração e toxicidade para animais aquáticos (peixes), de químicos sem dados de estudos experimentais. O programa identifica automaticamente químicos que possam persistir no ambiente e bioacumular ao longo da cadeia alimentar, através da utilização de limiares publicados pela EPA, para que seja possível obter rapidamente informações sobre aqueles. O programa pretende ser uma importante ferramenta no apoio à tomada de decisões iniciais, auxiliando a melhor gestão de recursos e a identificação de oportunidades de prevenção da poluição.

Os limiares utilizados pelo PBT Profiler, para destacar químicos que possam persistir e/ou bioacumular no ambiente, baseiam-se em informações publicadas pela EPA. Essas publicações consistem em políticas relacionadas com a notificação de substâncias previamente à sua produção e com o controlo e inventário de substâncias tóxicas. Para destacar químicos que possam ser tóxicos, o programa utiliza diferentes

conjuntos de critérios, baseados em princípios científicos e relações quantitativas estrutura-actividade (QSAR).

Persistência

O PBT Profiler expressa a persistência como os tempos de meia-vida (em dias) num compartimento (ar, água, solo e sedimento). Esses tempos de meia-vida estão relacionados apenas com a persistência em termos de reactividade dos compostos. O programa compara os tempos de meia-vida estimados para os vários compartimentos com os limiares propostos pela EPA. Se os tempos de meia-vida excederem aqueles propostos pela EPA, o programa destaca automaticamente esses valores através da mudança de cor, de **verde** para **laranja** ou **vermelho**, dependendo do limiar excedido. Os limiares actualmente utilizados são:

Tabela 3. 1 – Limiares utilizados pelo PBT Profiler para estimativa da persistência de compostos no ambiente.

Compartimento ambiental	Tempo de meia-vida		
	Não Persistente	Persistente	
Água	< 2 meses (< 60 dias)	>= 2 meses (>= 60 dias)	> 6 meses (> 180 dias)
Solo	< 2 meses (< 60 dias)	>= 2 meses (>= 60 dias)	> 6 meses (> 180 dias)
Ar	<= 2 dias		> 2 dias
Sedimento	< 2 meses (< 60 dias)	>= 2 meses (>= 60 dias)	> 6 meses (> 180 dias)

Para determinar a persistência, o PBT profiler considera apenas a água, o solo e o sedimento, por ser considerado que a bioacumulação acontece apenas nesses compartimentos ambientais. Assim, é determinado em que compartimento é mais provável encontrar um químico, após a sua libertação, e o tempo de meia-vida nesse compartimento é comparado com os limiares definidos. No caso de ser excedido um limiar, a parte da estimativa referente à persistência aparece a **laranja** ou **vermelho**.

É necessário distinguir entre a persistência num único compartimento e a persistência no ambiente como um todo (persistência global). Enquanto a primeira é controlada pelo transporte de uma substância para outro compartimento e pela transformação noutras espécies, a segunda é um conceito distinto. A persistência global é baseada no facto de o ambiente se comportar como um conjunto de compartimentos interligados e de que uma substância química libertada no ambiente será distribuída nestes compartimentos de acordo com as suas características intrínsecas (físico-

químicas) e a sua reactividade. Além da persistência relacionada com a reactividade num compartimento individual, o PBT Profiler estima a persistência global, através de modelos de balanços de massa multi-compartimentos para um conjunto estandardizado de condições ambientais.

Ao interpretar os dados de persistência global, é importante considerar a diferença entre o tempo de residência e o tempo de meia-vida em cada compartimento ambiental. O tempo de meia-vida é uma medida do quão rapidamente um químico é destruído em cada compartimento. O tempo de residência em cada meio inclui o tempo de meia-vida, mas também considera o transporte para dentro e fora desse compartimento. Assim, para alguns químicos, o tempo de residência pode ser consideravelmente diferente do tempo de meia-vida específico para um compartimento. Dado que a persistência global é a média ponderada do tempo de residência em cada compartimento, pode por vezes ser superior aos tempos de meia-vida específicos para cada compartimento, dependendo das propriedades de transporte do químico.

Bioacumulação

Em geral, os químicos que possuem potencial para se bioconcentrarem têm também potencial para bioacumularem, pois a bioacumulação inclui o fenómeno de bioconcentração. A bioconcentração nos peixes pode ser facilmente medida em laboratório e é frequentemente utilizada para prever a importância da bioacumulação, mais complexa de determinar. O potencial para bioconcentração em peixes pode ser expresso como o seu factor de bioconcentração (BCF). O PBT Profiler estima o BCF a partir das propriedades físico-químicas de um químico. O programa compara o BCF estimado com os limiares propostos pela EPA; quando é excedido um limiar, o valor é destacado através da mudança de cor, de verde para laranja ou vermelho. Assim, são rapidamente identificados os químicos que possuem maior potencial para bioacumular em peixes e organismos aquáticos. Contudo, é necessário referir que o modelo utilizado pelo programa não aborda explicitamente vários factores que podem influenciar a bioacumulação em condições reais (como o possível metabolismo de um químico no organismo exposto), o que pode levar a uma sobrevalorização da bioacumulação. Os limiares para bioacumulação utilizados actualmente pelo programa são:

Tabela 3. 2 – Limiares utilizados pelo PBT Profiler para estimativa da bioacumulação de compostos.

Factor de Bioconcentração (BCF)		
Não bioacumulável	Bioacumulável	
< 1,000	> = 1,000	> = 5,000

Toxicidade

Os químicos persistentes e bioacumuláveis constituem substâncias duráveis e que se acumulam na cadeia alimentar até aos mais altos níveis. Por este facto, possuem um maior potencial para expressar toxicidade e produzir danos nos seres humanos e nos ecossistemas. O PBT Profiler utiliza um valor de toxicidade crónica, denominado ChV, para estimar a toxicidade relativa de um químico. Os limiares de toxicidade actualmente utilizados são:

Tabela 3. 3 – Limiares utilizados pelo PBT Profiler para estimativa da toxicidade crónica de compostos.

ChV para peixes [mg/L]		
Não tóxico	Tóxico	
	Preocupação moderada	Preocupação elevada
> 10 mg/l	< 10 mg/l	< 0.1 mg/l

Capítulo 4

Resultados

1. Ensaio sobre afluentes e efluentes da ETAR - Testes PolyTox®

O teste PolyTox® foi utilizado para avaliar o potencial tóxico dos afluentes e efluentes da ETAR de Frielas para os microrganismos do seu sistema de tratamento biológico. Os resultados dos testes são apresentados sob a forma de tabela e representação gráfica para melhor percepção das variações nos valores de toxicidade.

Ainda, para cada Campanha são apresentados os resultados de análises qualitativas de compostos orgânicos por GC/MS para as amostras recolhidas, solicitadas ao Laboratório de Referência do Ambiente (LRA) da Agência Portuguesa do Ambiente (APA). A compilação de todos os resultados pode ser consultada em **Anexo**.

1ª Campanha – Emissário EN8 e Interceptor Rio da Costa

A **Tabela 4.1** e a **Figura 4.1** apresentam as percentagens de inibição obtidas no teste PolyTox® para cada ponto e dia da 1ª Campanha de amostragem.

Tabela 4. 1 - Percentagem de inibição no teste PolyTox®, por ponto e data de amostragem (1ª Campanha).

Ponto de Amostragem	Inibição [%]							
	5ª- feira 15/09	2ª- feira 19/09	2ª- feira 26/09	5ª- feira 29/09	2ª- feira 03/10	5ª- feira 06/10	Fim-de- semana 07/10 a 10/10	2ª- feira 10/10
Emissário EN8	70	94	100	55	100	69	nr	100
Interceptor Rio da Costa	83	73	100	97	95	75	100	72
Efluente da Equalização	41	88	73	33	*	31		*
Efluente do Decantador Secundário	100	92	72	48	*	46		*

nr – amostrador não realizou a recolha programada

* amostragem excepcionalmente não realizada

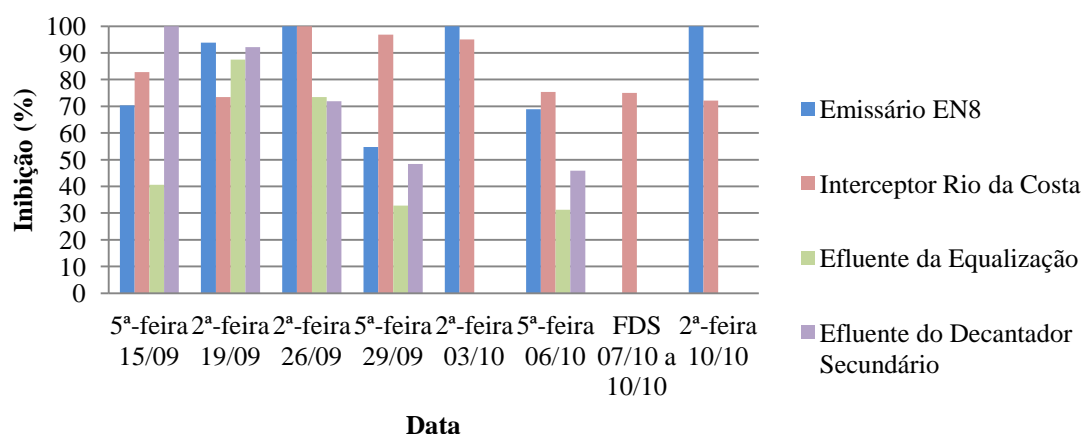


Figura 4. 1 - Percentagem de inibição no teste PolyTox®, por ponto e data de amostragem (1ª Campanha).

Identificação de compostos orgânicos

As amostras dos afluentes do Emissário E.N.8 e do Interceptor Rio da Costa apresentaram perfis cromatográficos muito semelhantes e encontravam-se contaminadas com diversas substâncias orgânicas (**Tabela 4.2**).

Tabela 4. 2 - Resultado da identificação de compostos orgânicos nos afluentes da 1ª Campanha.

Composto	Nº CAS
2-furonitrilo	617-90-3
1-(4-metilfenil)ciclopentano-1-carbonitrilo	32730-85-1
2,4,6-cicloheptatrieno-1-ona	539-80-0
hexahidro-1,3,5-triciclohexil-s-triazina	6281-14-7
N,N,N',N'-tetrametil-ureia	632-22-4
2-etil-5-cloro-1,3,4-tiadiazolo	71859-81-9

Estas substâncias encontram-se amplamente associadas a actividades industriais, nomeadamente nas áreas da química orgânica e da manufactura de produtos como corantes, pesticidas e surfactantes.

2ª Campanha – Indústrias

A **Tabela 4.3** e a **Figura 4.2** apresentam as percentagens de inibição obtidas no teste PolyTox® para cada ponto e dia da 2ª Campanha de amostragem.

Tabela 4.3 - Percentagens de inibição no teste PolyTox®, por ponto e data de amostragem (2ª Campanha).

Ponto de Amostragem	Concentração [%]	Inibição [%]						
		5ª-feira 17/11	2ª-feira 21/11	2ª-feira 28/11	5ª-feira 01/12	2ª-feira 05/12	5ª-feira 08/12	2ª-feira 12/12
Indústria Química Fina	100	nr	nr	36	8	34	0	44
	50			30	0	29	0	37
	25							26
Indústria Processamento Alimentos	100	70 ^a	9	66 ^b	0 ^b	11 ^c	14 ^d	0 ^e
	50	0 ^a						
Efluente da Equalização	100	49	61	70	*	15	*	0
Efluente do Decantador Secundário	100	0	8	25	*	0	*	0

nr – amostrador não realizou a recolha programada

a – amostra contaminada com efluente da indústria química

b – amostragem de 4h; c – amostragem de 8h; d – amostragem de 5h; e – amostragem de 7h

* amostragem excepcionalmente não realizada

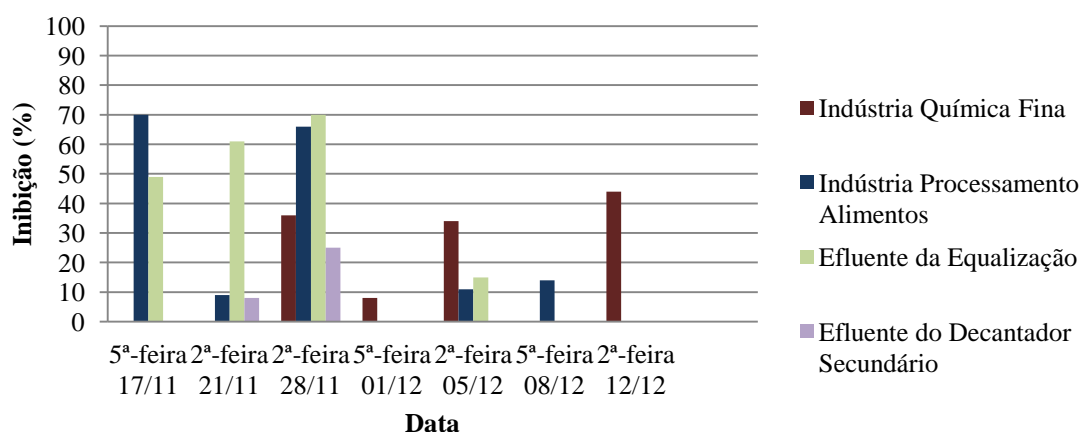


Figura 4.2 - Percentagem de inibição no teste PolyTox®, por ponto e data de amostragem (2ª Campanha).

Identificação de compostos orgânicos

As amostras dos efluentes das indústrias química e alimentar apresentaram também diversas substâncias orgânicas (**Tabela 4.4**).

Tabela 4. 4 - Resultado da identificação de compostos orgânicos nos afluentes da 1ª Campanha.

Composto	N.º CAS
2-nitro-piridina	15009-91-3
N-[(fenoxi-fenil-metidileno)amino]anilina	33491-26-8
1,3,5-trimetilbenzeno ou mesitileno	108-67-8
ciclopropil pentano	2511-91-3
3-metil-2,3-di-hidrobenzofuranona	32267-71-3
tricosano-2,4-diona	65351-36-2
1-vinil-2-pirrolidinona	94800-10-9
cloro-acetaldeído	107-20-2
2-etil-oxirano	106-88-7
Piperazina	110-85-0
gama-clorobutirofenona	939-52-6
2,4,6-cicloheptatrieno-1-ona	539-80-0
3-(4-morfolina)-propionitrilo	4542-47-6
N,N,N'-trimetil-1,2-etanodiamina	142-25-6
<i>m</i> -toluidina	613-48-9
acetato de 2-butoxietilo	112-07-2

Composto	N.º CAS
1-butanamina	109-73-9
N-etilideno	6898-74-4
Furonitrilo	617-90-3
Dietilamina	109-89-7
1,1-dióxido-2-etiletrahidrotiofeno	10178-59-3
<i>p</i> -toluidina	106-49-0
2-cloro-2-propenal	683-51-2
3-buteno-1,2-diol	497-06-3
1-(4-metilfenil)ciclopentano-1-carbonitrilo	32730-85-1

Todas estas substâncias estão amplamente ligadas à actividade industrial, em aplicações como a investigação, manufactura e síntese de compostos orgânicos e, por isso, principalmente ligadas à indústria química.

2. Ensaio sobre afluentes da ETAR – Testes CQO

As amostras de afluentes da 1ª e 2ª Campanhas foram submetidas a um teste de CQO, de forma a avaliar a contribuição relativa para o efluente global e a relação deste parâmetro com a toxicidade.

Tabela 4. 5 - CQO das amostras de afluentes das Campanhas de amostragem.



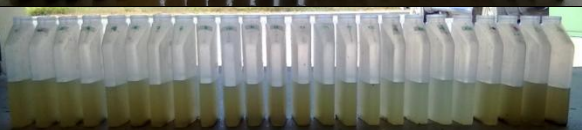
Data	Amostra	CQO [mg O ₂ /L]	Data	Amostra	CQO [mg O ₂ /L]
15-Set	E.N.8	-	17-Nov	Ind. Química	-
	Rio da Costa	-		Ind. Alimentar	1931
19-Set	E.N.8	-	21-Nov	Ind. Química	-
	Rio da Costa	-		Ind. Alimentar	610




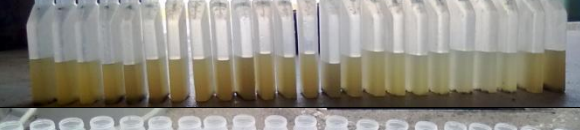




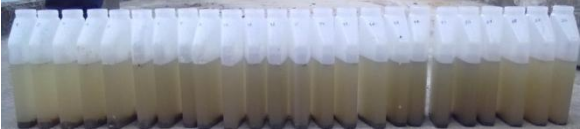
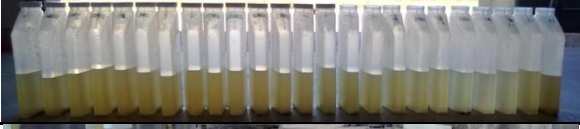

Data	Amostra	CQO [mg O ₂ /L]	Data	Amostra	CQO [mg O ₂ /L]
26-Set	E.N.8	-	28-Nov	Ind. Química	3455
	Rio da Costa	-		Ind. Alimentar	5132
29-Set	E.N.8	1016	01-Dez	Ind. Química	2744
	Rio da Costa	864		Ind. Alimentar	102
03-Out	E.N.8	711	05-Dez	Ind. Química	4319
	Rio da Costa	2033		Ind. Alimentar	1728
06-Out	E.N.8	610	08-Dez	Ind. Química	3989
	Rio da Costa	2083		Ind. Alimentar	559
10-Out	E.N.8	1169	12-Dez	Ind. Química	2896
	Rio da Costa	152		Ind. Alimentar	711









3. Ensaio sobre afluentes da ETAR – Registo de características organolépticas das amostras

De forma a obter um comparativo das características organolépticas das várias fracções das amostras, nomeadamente coloração e odor, foi mantido um registo daquelas ao longo de todo o período de recolha.

Tabela 4. 6 - Registo das características de coloração e odor das amostras.

Campanha	Data	Ponto de Amostragem	Início da amostragem	Coloração	Odor
1 <i>E.N.8/ Rio da Costa</i>	15/09	E.N.8	08:55h		Normal
		Rio da Costa	08:03h		Normal
	19/09	E.N.8	09:58h		Normal

Campanha	Data	Ponto de Amostragem	Início da amostragem	Coloração	Odor
1 <i>E.N.8/ Rio da Costa</i>	19/09	Rio da Costa	09:32h		Intenso (voláteis)
	26/09	E.N.8	09:03h		Normal
		Rio da Costa	08:27h		Normal
	29/09	E.N.8	08:55h		Normal
		Rio da Costa	08:28h		Normal
	03/10	E.N.8	09:20h		Normal
		Rio da Costa	08:35h		Normal
	06/10	E.N.8	08:52h		Normal
		Rio da Costa	08:32h		Normal
	10/10	E.N.8	09:35h		Normal
		Rio da Costa	08:47h		Normal

Campanha	Data	Ponto de Amostragem	Início da amostragem	Coloração	Odor
2 <i>Indústrias</i>	17/11	Indústria Alimentar	09:35h		Intenso (voláteis)
	21/11	Indústria Alimentar	10:26h		Normal
	28/11	Indústria Alimentar	10:43h	Imagem não disponível – coloração normal	Normal
		Indústria Química	10:26h		Normal
	01/12	Indústria Alimentar	10:20h	Imagem não disponível – coloração normal	Normal
		Indústria Química	09:53h		Normal
	05/12	Indústria Alimentar	10:02h	Imagem não disponível – coloração normal	Muito intenso
		Indústria Química	09:45h	Imagem não disponível – coloração normal	Muito intenso
	08/12	Indústria Alimentar	10:07h		Normal
		Indústria Química	09:55h		Muito intenso
	12/12	Indústria Alimentar	11:23h		Normal
		Indústria Química	11:30h		Muito intenso (fracções 11 a 14)

4. Parâmetros de controlo do processo de lamas activadas

A comparação entre os dados de toxicidade e os parâmetros físico-químicos de controlo do processo de lamas activadas foi realizada de forma a estudar a relação entre estes dois tipos de dados e aferir sobre a aclimação do sistema de tratamento biológico à presença de compostos tóxicos. Seguidamente são apresentados os resultados para os parâmetros de controlo do processo de lamas activadas, determinados pela Unidade de Laboratório da ETAR de Frielas, para os períodos correspondentes às duas campanhas de amostragem realizadas.

1ª Campanha – Período de 15/09/2011 a 10/10/2011

Tabela 4. 7 - Parâmetros de controlo do processo de lamas activadas (1ª Campanha).

Ponto de Amostragem	Parâmetro	Unidade	5ªfeira 15/09	2ªfeira 19/09	2ªfeira 26/09	5ªfeira 29/09	2ªfeira 03/10	5ªfeira 06/10	2ªfeira 10/10
Tanque de Equalização	CBO ₅	mg O ₂ /L	235	280	180	220	250	300	215
	CQO	mg O ₂ /L	460	480	440	490	460	560	435
	SST	mg/L	160	150	130	140	190	220	140
	CBO/CQO		0,48	0,58	0,41	0,45	0,51	0,54	0,44
Tanque de Arejamento	SST	mg/L	3,72	4,33	3,86	4,97	3,18	3,49	3,41
	V. Decant. Diluído	mL/L	350	320	450	350	310	300	250
	SVI	mL/g	188	148	233	141	195	172	147
Efluente Final	CBO ₅	mg O ₂ /L		18	10	8	7	9	7
	CQO	mg O ₂ /L		75	73	61	43	78	68,5
	SST	mL/L		44	38	18	19	31	18
Idade de lamas			~15 dias						

2ª Campanha – Período de 17/11/2011 a 12/12/2011

Tabela 4. 8 - Parâmetros de controlo do processo de lamas activadas (2ª Campanha).

Ponto de Amostragem	Parâmetro	Unidade	5ª-feira 17/11	2ª-feira 21/11	2ª-feira 28/11	5ª-feira 01/12	2ª-feira 05/12	5ª-feira 08/12	2ª-feira 12/12
Tanque de Equalização	CBO ₅	mg O ₂ /L	92	88	300	190	79	100	120
	CQO	mg O ₂ /L	255	280	690	540	390	375	360
	SST	mg/L	120	110	210	180	150	121	91
	CBO/CQO		0,36	0,31	0,43	0,35	0,20	0,27	0,33
Tanque de Arejamento	SST	mg/L	4,46	4,8	4,19	3,65	2,53	4,92	2,43
	V. Decant. Diluído	mL/L	280	450	500	400	300	280	300
	SVI	mL/g	126	188	239	219	237	114	247
Efluente Final	CBO ₅	mg O ₂ /L	6	6	6	17	9	12,5	16
	CQO	mg O ₂ /L	30	38	44	67	100	115	130
	SST	mL/L	11	12	17	15	30	34	38
Idade de lamas			~15 dias						

5. Ensaaios sobre compostos de referência – Testes PolyTox[®]

Foram conduzidos ensaios com o teste PolyTox[®] sobre compostos de referência, isolados e em misturas. Desta forma, pretendeu-se avaliar os efeitos da interacção entre compostos de referência pertencentes a três classes com elevada relevância ambiental.

5.1 Ensaaios sobre compostos isolados

Os compostos de referência seleccionados foram submetidos ao teste PolyTox[®], em diferentes concentrações, para avaliar o seu potencial tóxico na forma isolada e fornecer uma base de comparação para os testes com misturas de compostos. A partir dos valores de inibição a várias concentrações, foram determinados os valores de CE₃₀ e CE₅₀ para cada composto, através da equação da recta de regressão linear obtida graficamente. A **Tabela 4.9** apresenta as percentagens de inibição obtidas para os compostos de referência, a várias concentrações.

Tabela 4.9 - Percentagem de inibição no teste PolyTox[®] para os compostos de referência utilizados.

Composto de referência	Concentração [mg/L]	Inibição [%]
Lauril sulfato de sódio (LSS)	50	17,568
	100	29,730
	300	33,784
	600	54,054
Crómio hexavalente (Cr ⁶⁺)	50	12,162
	100	21,622
	300	32,432
	600	51,351
3,5-diclorofenol (3,5-DCP)	1	18,919
	14 ^a	50 ^a

a – Valor retirado da literatura [35].

5.2 Ensaaios sobre misturas de compostos

Misturas dos compostos de referência seleccionados foram preparadas e submetidas ao teste PolyTox[®], para avaliar o tipo de efeitos interactivos dos diferentes componentes na mistura, através de comparação com os valores de inibição obtidos para cada um dos compostos isolados. Os valores de inibição obtidos nos testes isolados serviram também para seleccionar as concentrações de cada composto nas várias misturas. As misturas preparadas foram as seguintes:

- 1) concentrações mais baixas testadas para cada composto, que exibiram inibição inferior a 30% quando testadas isoladamente;
- 2) primeira concentração de Cr^{6+} que exibiu uma inibição igual ou superior a 30%, conjugada com as concentrações mais baixas dos restantes compostos;
- 3) primeira concentração de LSS que exibiu uma inibição igual ou superior a 30%, conjugada com as concentrações mais baixas dos restantes compostos;
- 4) concentração de 3,5-DP que exibiu uma inibição igual ou superior a 30%, conjugada com as concentrações mais baixas dos restantes compostos.

A **Tabela 4.10** apresenta as percentagens de inibição obtidas para as diferentes misturas.

Tabela 4. 10 - Percentagem de inibição no teste PolyTox® para misturas de compostos de referência.

Mistura	Concentração dos compostos na mistura [mg/L]			Inibição média [%]
	LSS	Cr^{6+}	3,5-DCP	
1	50	50	1	32,5
2	50	300	1	45,8
3	300	50	1	4,2
4	50	50	14	13

6. Ensaios de toxicidade para o meio receptor – Bioensaios *D. magna*

O bioensaio da *D. magna* foi conduzido para todas as amostras recolhidas na 1ª Campanha, por forma a avaliar qualitativamente o potencial tóxico dos afluentes e efluentes seleccionados (EN8 – Estrada Nacional 8, RC – Rio da Costa, Ef.Eq – Efluente da Equalização, Ef.DS – Efluente da Decantação Secundária) sobre organismos representativos do meio receptor a jusante da ETAR de Frielas. As **Tabelas 4.11 e 4.12** apresentam, para cada ponto (PA) e dia de amostragem, o número de indivíduos imobilizados em cada teste (T).

Tabela 4. 11 - Resultados dos bioensaios *D. magna* 1/2.

PA	Concentração (%)	15-Set			19-Set			26-Set			29-Set		
		T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3
EN8	100	1	1	1	1	1	1	2	1	1	0	0	1
	75	0	0	1	1	0	1	1	1	0	0	0	0
	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
RC	100	3	4	3	0	0	0	5	4	5	4	4	3
	75	1	1	0	0	0	0	2	2	2	1	0	0
	50	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ef.Eq	100	0	0	0	3	3	2	1	1	1	0	0	0
	75	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ef.DS	100	4	5	4	4	4	4	1	1	2	0	0	0
	75	1	1	1	1	0	1	1	0	0	0	0	0
	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabela 4. 12 - Resultados dos bioensaios D. magna 2/2.

PA	Concentração (%)	03-Out			06-Out			07 a 10-Out			10-Out		
		T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3
EN8	100	1	1	1	0	1	1	Ponto não amostrado			0	0	0
	75	0	1	1	0	0	1				0	0	0
	50	0	0	1	0	0	0				0	0	0
	25	0	0	0	0	0	0				0	0	0
RC	100	0	0	0	4	4	5	4	3	4	0	0	0
	75	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0
	50	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
	25	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
Ef.Eq	100	Amostragem excepcionalmente não realizada			0	0	0	Ponto não amostrado	Amostragem excepcionalmente não realizada				
	75				0	0	0						
	50				0	0	0						
	25				0	0	0						
Ef.DS	100	Amostragem excepcionalmente não realizada			0	0	0	Ponto não amostrado	Amostragem excepcionalmente não realizada				
	75				0	0	0						
	50				0	0	0						
	25				0	0	0						

7. Previsão da toxicidade, persistência e bioacumulação de compostos através de Modelos

A análise qualitativa de compostos orgânicos, realizada através da técnica de GC/MS, permitiu identificar diversas substâncias nos afluentes da ETAR de Frielas. Essas substâncias foram modeladas em dois programas de previsão (ECOSAR e PBT Profiler) para avaliar o seu potencial tóxico, de persistência e de bioacumulação. Apenas as substâncias que se revelaram persistentes e/ou tóxicas são apresentadas. A previsão do ECOSAR é apresentada na **Tabela 4.13** e a previsão do PBT Profiler nas **Tabelas 4.14 a 4.30**.

Tabela 4. 13 - Previsão da toxicidade de compostos pelo programa ECOSAR.

Composto	Classe	Tipo de organismo	Ensaio	Duração	CL ₅₀ [mg/L]
1-(4-metilfenil)ciclopentano-1-carbonitrilo	Orgânicos Neutros	Peixe	Agudo	96h	27,302
			Crônico	30d	2,964
		<i>Daphnia</i>	Agudo	48h	16,861
			Crônico		2,155
		Alga verde	Agudo	96h	10,455
			Crônico		4,426
hexahidro-1,3,5-triciclohexil-s-triazina	Aminas Alifáticas	Peixe	Agudo	96h	1,479
			Crônico		0,032
		<i>Daphnia</i>	Agudo	48h	0,258
			Crônico		0,022
		Alga verde	Agudo	96h	0,263
			Crônico		0,051
N,N,N',N'-tetrametil-ureia	Ureias Substituídas	Peixe	Agudo	96h	1334,792
			Crônico		16,519
		<i>Daphnia</i>	Agudo	48h	3687,972
			Crônico		201,163
		Alga verde	Agudo	96h	0,095
			Crônico		0,031
2-nitro-piridina	Orgânicos Neutros	Peixe	Agudo	96h	1559,542
			Crônico		148,150
		<i>Daphnia</i>	Agudo	48h	717,368
			Crônico		66,857
		Alga verde	Agudo	96h	187,193
			Crônico		56,851

Composto	Classe	Tipo de organismo	Ensaio	Duração	CL ₅₀ [mg/L]
1,3,5-trimetilbenzeno	Orgânicos Neutros	Peixe	Agudo	96h	3,375
			Crônico	30d	0,392
		<i>Daphnia</i>	Agudo	48h	2,423
			Crônico		0,364
		Alga verde	Agudo	96h	2,34
			Crônico		1,174
ciclopropil pentano	Orgânicos Neutros	Peixe	Agudo	96h	1,268
			Crônico	14d	0,152
		<i>Daphnia</i>	Agudo	48h	0,973
			Crônico		0,157
		Alga verde	Agudo	96h	1,142
			Crônico		0,617
2-etil-oxirano	Epóxidos	Peixe	Agudo	96h	29,714
			Crônico	14d	0,014
		<i>Daphnia</i>	Agudo	48h	104,796
			Crônico		10,253
		Alga verde	Agudo	96h	107,293
			Crônico		68,995
piperazina	Aminas Alifáticas	Peixe	Agudo	96h	730,756
			Crônico		9,933
		<i>Daphnia</i>	Agudo	48h	41,343
			Crônico		0,019
		Alga verde	Agudo	96h	7,146
			Crônico		5,956
gama-clorobutirofenona	Orgânicos Neutros	Peixe	Agudo	96h	10,102
			Crônico	30d	1,148
		<i>Daphnia</i>	Agudo	48h	6,903
			Crônico		0,983
		Alga verde	Agudo	96h	5,764
			Crônico		2,736
3-(4-morfolina)-propionitrilo	Aminas Alifáticas	Peixe	Agudo	96h	1250,266
			Crônico		16,942
		<i>Daphnia</i>	Agudo	48h	70,209
			Crônico		0,031
		Alga verde	Agudo	96h	11,994
			Crônico		10,093
N,N,N'-trimetil-1,2-etanodiamina	Aminas Alifáticas	Peixe	Agudo	96h	553,695
			Crônico		7,735
		<i>Daphnia</i>	Agudo	48h	33,491
			Crônico		0,021

Composto	Classe	Tipo de organismo	Ensaio	Duração	CL ₅₀ [mg/L]
N,N,N'-trimetil-1,2-etanodiamina	Aminas Alifáticas	Alga verde	Agudo	96h	6,431
			Crônico		4,918
<i>m</i> -toluidina	Orgânicos Neutros	Peixe	Agudo	96h	4,017
			Crônico	30d	0,469
		<i>Daphnia</i>	Agudo	48h	2,912
			Crônico		0,442
		Alga verde	Agudo	96h	2,892
			Crônico		1,467
acetato de 2-butoxietilo	Ésteres	Peixe	Agudo	96h	38,264
			Crônico	32/33d	3,81
		<i>Daphnia</i>	Agudo	48h	83,111
			Crônico		58,548
		Alga verde	Agudo	96h	37,089
			Crônico		8,133
N-etilideno	Bases de Schiff	Peixe	Agudo	96h	1,187
			Crônico		0,043
		<i>Daphnia</i>	Agudo	48h	2,827
			Crônico		0,351
		Alga verde	Agudo	-	-
			Crônico	-	-
dietilamina	Aminas Alifáticas	Peixe	Agudo	96h	66,834
			Crônico		1,041
		<i>Daphnia</i>	Agudo	48h	5,271
			Crônico		0,011
		Alga verde	Agudo	96h	1,537
			Crônico		0,835
<i>p</i> -toluidina	Anilinas (Aminas Aromáticas)	Peixe	Agudo	96h	24,335
			Crônico		0,087
		<i>Daphnia</i>	Agudo	48h	1,206
			Crônico		0,021
		Alga verde	Agudo	96h	5,471
			Crônico		3,45
3-buteno-1,2-diol	Álcoois Vinílicos/Alfílicos	Peixe	Agudo	96h	3,608
			Crônico		0,546
		<i>Daphnia</i>	Agudo	48h	0,425
			Crônico		0,053
		Alga verde	Agudo	96h	304,598
			Crônico		26,426

Tabela 4. 14 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (cicloheptano carbonitrilo).

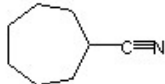
Composto: 1-(4-metilfenil)ciclopentano-1-carbonitrilo				
Estimativa PBT Profiler: P B T				
Compartimento	Persistência		Bioacumulação	Toxicidade
	Tempo de meia-vida [dias]	Porcentagem em cada compartimento	Factor de Bioconcentração	Valor de toxicidade crónica para peixes [mg/L]
Água	15	24%	25	3
Solo	30	72%		
Sedimento	140	0%		
Ar	1,8	4%		
Sumário da estimativa: Quando libertado no ambiente, pode ser predominantemente encontrado no solo, podendo também ser encontrado na água. As suas propriedades físico-químicas indicam potencial para lixiviação no solo e entrada em águas subterrâneas. É estimado que não seja persistente no ambiente, com um valor de persistência global de 20 dias. Não é esperado que sofra bioacumulação nos organismos, mas possui toxicidade crónica moderada para peixes.				

Tabela 4. 15 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (1,3,5-triazina-1,3,5-triciclohexilhexahidro).

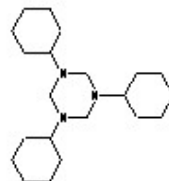
Composto: hexahidro-1,3,5-triciclohexil-s-triazina				
Estimativa PBT Profiler: P B T				
Compartimento	Persistência		Bioacumulação	Toxicidade
	Tempo de meia-vida [dias]	Porcentagem em cada compartimento	Factor de Bioconcentração	Valor de toxicidade crónica para peixes [mg/L]
Água	180	3%	550	0,032
Solo	360	91%		
Sedimento	1600	6%		
Ar	0,03	0%		
Sumário da estimativa: Quando libertado no ambiente, pode ser predominantemente encontrado no solo, podendo também ser encontrado na água ou sedimento. É estimado que seja muito persistente no ambiente, com um valor de persistência global de 190 dias. Não é esperado que sofra bioacumulação nos organismos, mas possui toxicidade crónica elevada para peixes.				

Tabela 4. 16 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (N,N,N',N'-tetrametil-ureia).

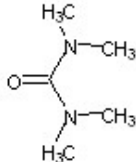
Composto: N,N,N',N'-tetrametil-ureia				
Estimativa PBT Profiler: P B T				
Compartimento	Persistência		Bioacumulação	Toxicidade
	Tempo de meia-vida [dias]	Percentagem em cada compartimento	Factor de Bioconcentração	Valor de toxicidade crónica para peixes [mg/L]
Água	15	38%	3,2	4,9
Solo	30	61%		
Sedimento	140	0%		
Ar	3,8	0%		
Sumário da estimativa: Quando libertado no ambiente, pode ser predominantemente encontrado no solo, podendo também ser encontrado na água. As suas propriedades físico-químicas indicam potencial para lixiviação no solo e entrada em águas subterrâneas. É estimado que não seja persistente no ambiente, com um valor de persistência global de 29 dias. Não é esperado que sofra bioacumulação nos organismos, mas possui toxicidade crónica moderada para peixes.				

Tabela 4. 17 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (2-nitro-piridina).

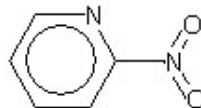
Composto: 2-nitro-piridina				
Estimativa PBT Profiler: P B T				
Compartimento	Persistência		Bioacumulação	Toxicidade
	Tempo de meia-vida [dias]	Porcentagem em cada compartimento	Factor de Bioconcentração	Valor de toxicidade crónica para peixes [mg/L]
Água	38	45%	3,2	150
Solo	75	55%		
Sedimento	340	0%		
Ar	350	0%		
Sumário da estimativa: Quando libertado no ambiente, pode ser predominantemente encontrado no solo, podendo também ser encontrado na água. É estimado que seja persistente no ambiente, com um valor de persistência global de 66 dias. Não é esperado que sofra bioacumulação nos organismos, nem possui toxicidade crónica para peixes.				

Tabela 4. 18 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (1,3,5-trimetilbenzeno).

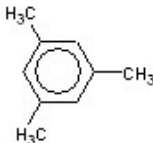
Composto: 1,3,5-trimetilbenzeno				
Estimativa PBT Profiler: P B T				
Compartimento	Persistência		Bioacumulação	Toxicidade
	Tempo de meia-vida [dias]	Porcentagem em cada compartimento	Factor de Bioconcentração	Valor de toxicidade crónica para peixes [mg/L]
Água	38	28%	84	0,39
Solo	75	67%		
Sedimento	340	2%		
Ar	0,46	4%		
Sumário da estimativa: Quando libertado no ambiente, pode ser predominantemente encontrado no solo, podendo também ser encontrado na água ou sedimento. As suas propriedades físico-químicas indicam potencial para lixiviação no solo e entrada em águas subterrâneas. É estimado que seja persistente no ambiente, com um valor de persistência global de 13 dias. Não é esperado que sofra bioacumulação nos organismos, mas possui toxicidade crónica moderada para peixes.				

Tabela 4. 19 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (pentano ciclopropil).

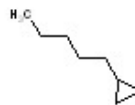
Composto: ciclopropil pentano				
Estimativa PBT Profiler: P B T				
Compartimento	Persistência		Bioacumulação	Toxicidade
	Tempo de meia-vida [dias]	Porcentagem em cada compartimento	Factor de Bioconcentração	Valor de toxicidade crónica para peixes [mg/L]
Água	15	47%	230	0,15
Solo	30	16%		
Sedimento	140	7%		
Ar	2,8	30%		
Sumário da estimativa: Quando libertado no ambiente, pode ser predominantemente encontrado na água, podendo também ser encontrado no solo ou sedimento. É estimado que não seja persistente no ambiente, com um valor de persistência global de 7,9 dias. Não é esperado que sofra bioacumulação nos organismos, mas possui toxicidade crónica moderada para peixes.				

Tabela 4. 20 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (2-etil-oxirano).


Composto: 2-etil-oxirano				
Estimativa PBT Profiler: P B T				
Compartimento	Persistência		Bioacumulação	Toxicidade
	Tempo de meia-vida [dias]	Porcentagem em cada compartimento	Factor de Bioconcentração	Valor de toxicidade crónica para peixes [mg/L]
Água	15	43%	3,2	0,014
Solo	30	38%		
Sedimento	140	0%		
Ar	8,8	19%		
Sumário da estimativa: Quando libertado no ambiente, pode ser predominantemente encontrado na água, podendo também ser encontrado no solo. As suas propriedades físico-químicas indicam potencial para lixiviação no solo e entrada em águas subterrâneas. É estimado que não seja persistente no ambiente, com um valor de persistência global de 18 dias. Não é esperado que sofra bioacumulação nos organismos, mas possui toxicidade crónica elevada para peixes.				

Tabela 4. 21 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (piperazina).

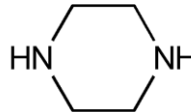
Composto: piperazina				
Estimativa PBT Profiler: P B T				
Compartimento	Persistência		Bioacumulação	Toxicidade
	Tempo de meia-vida [dias]	Porcentagem em cada compartimento	Factor de Bioconcentração	Valor de toxicidade crónica para peixes [mg/L]
Água	15	40%	3,2	9,9
Solo	30	60%		
Sedimento	140	0%		
Ar	0,096	0%		
Sumário da estimativa: Quando libertado no ambiente, pode ser predominantemente encontrado no solo, podendo também ser encontrado na água. As suas propriedades físico-químicas indicam potencial para lixiviação no solo e entrada em águas subterrâneas. É estimado que não seja persistente no ambiente, com um valor de persistência global de 27 dias. Não é esperado que sofra bioacumulação nos organismos, mas possui toxicidade crónica moderada para peixes.				

Tabela 4. 22 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (gama-clorobutirofenona).

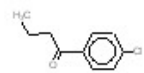
Composto: gama-clorobutirofenona				
Estimativa PBT Profiler: P B T				
Compartimento	Persistência		Bioacumulação	Toxicidade
	Tempo de meia-vida [dias]	Porcentagem em cada compartimento	Factor de Bioconcentração	Valor de toxicidade crónica para peixes [mg/L]
Água	38	18%	18	1,1
Solo	75	80%		
Sedimento	340	1%		
Ar	2,7	2%		
Sumário da estimativa: Quando libertado no ambiente, pode ser predominantemente encontrado no solo, podendo também ser encontrado na água ou sedimento. As suas propriedades físico-químicas indicam potencial para lixiviação no solo e entrada em águas subterrâneas. É estimado que seja persistente no ambiente, com um valor de persistência global de 54 dias. Não é esperado que sofra bioacumulação nos organismos, mas possui toxicidade crónica moderada para peixes.				

Tabela 4. 23 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (3-(4-morfolina)-propionitrilo).


Composto: 3-(4-morfolina)-propionitrilo				
Estimativa PBT Profiler: P B T				
Compartimento	Persistência		Bioacumulação	Toxicidade
	Tempo de meia-vida [dias]	Porcentagem em cada compartimento	Factor de Bioconcentração	Valor de toxicidade crónica para peixes [mg/L]
Água	38	46%	3,2	17
Solo	75	54%		
Sedimento	340	0%		
Ar	0,21	0%		
Sumário da estimativa: Quando libertado no ambiente, pode ser predominantemente encontrado no solo, podendo também ser encontrado na água. As suas propriedades físico-químicas indicam potencial para lixiviação no solo e entrada em águas subterrâneas. É estimado que seja persistente no ambiente, com um valor de persistência global de 65 dias. Não é esperado que sofra bioacumulação nos organismos, nem possui toxicidade crónica para peixes.				

Tabela 4. 24 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (N,N,N'-trimetil-1,2-etanodiamina).

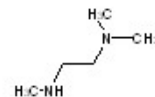
Composto: N,N,N'-trimetil-1,2-etanodiamina				
Estimativa PBT Profiler: P B T				
Compartimento	Persistência		Bioacumulação	Toxicidade
	Tempo de meia-vida [dias]	Porcentagem em cada compartimento	Factor de Bioconcentração	Valor de toxicidade crónica para peixes [mg/L]
Água	38	49%	3,2	7,7
Solo	75	50%		
Sedimento	340	0%		
Ar	0,1	0%		
Sumário da estimativa: Quando libertado no ambiente, pode ser predominantemente encontrado no solo, podendo também ser encontrado na água. As suas propriedades físico-químicas indicam potencial para lixiviação no solo e entrada em águas subterrâneas. É estimado que seja persistente no ambiente, com um valor de persistência global de 52 dias. Não é esperado que sofra bioacumulação nos organismos, mas possui toxicidade crónica moderada para peixes.				

Tabela 4. 25 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (m-toluidina).

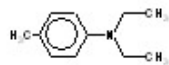
Composto: <i>m</i> -toluidina				
Estimativa PBT Profiler: P B T				
Compartimento	Persistência		Bioacumulação	Toxicidade
	Tempo de meia-vida [dias]	Porcentagem em cada compartimento	Factor de Bioconcentração	Valor de toxicidade crónica para peixes [mg/L]
Água	38	13%	130	0,47
Solo	75	86%		
Sedimento	340	1%		
Ar	0,079	0%		
Sumário da estimativa: Quando libertado no ambiente, pode ser predominantemente encontrado no solo, podendo também ser encontrado na água ou sedimento. As suas propriedades físico-químicas indicam potencial para lixiviação no solo e entrada em águas subterrâneas. É estimado que seja persistente no ambiente, com um valor de persistência global de 43 dias. Não é esperado que sofra bioacumulação nos organismos, mas possui toxicidade crónica moderada para peixes.				

Tabela 4. 26 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (2-butoxietyl acetato).

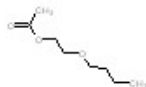
Composto: acetato de 2-butoxietilo				
Estimativa PBT Profiler: P B T				
Compartimento	Persistência		Bioacumulação	Toxicidade
	Tempo de meia-vida [dias]	Porcentagem em cada compartimento	Factor de Bioconcentração	Valor de toxicidade crónica para peixes [mg/L]
Água	8,7	35%	5,1	3,8
Solo	17	62%		
Sedimento	78	0%		
Ar	0,75	3%		
Sumário da estimativa: Quando libertado no ambiente, pode ser predominantemente encontrado no solo, podendo também ser encontrado na água. As suas propriedades físico-químicas indicam potencial para lixiviação no solo e entrada em águas subterrâneas. É estimado que não seja persistente no ambiente, com um valor de persistência global de 12 dias. Não é esperado que sofra bioacumulação nos organismos, mas possui toxicidade crónica moderada para peixes.				

Tabela 4. 27 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (N-etilideno).

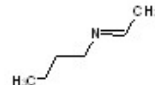
Composto: N-etilideno				
Estimativa PBT Profiler: P B T				
Compartimento	Persistência		Bioacumulação	Toxicidade
	Tempo de meia-vida [dias]	Porcentagem em cada compartimento	Factor de Bioconcentração	Valor de toxicidade crónica para peixes [mg/L]
Água	8,7	53%	9,1	0,043
Solo	17	7%		
Sedimento	78	0%		
Ar	2,7	40%		
Sumário da estimativa: Quando libertado no ambiente, pode ser predominantemente encontrado na água, podendo também ser encontrado no solo. As suas propriedades físico-químicas indicam potencial para lixiviação no solo e entrada em águas subterrâneas. É estimado que não seja persistente no ambiente, com um valor de persistência global de 5,8 dias. Não é esperado que sofra bioacumulação nos organismos, mas possui toxicidade crónica elevada para peixes.				

Tabela 4. 28 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (dietilamina).

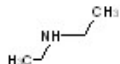
Composto: dietilamina				
Estimativa PBT Profiler: P B T				
Compartimento	Persistência		Bioacumulação	Toxicidade
	Tempo de meia-vida [dias]	Porcentagem em cada compartimento	Factor de Bioconcentração	Valor de toxicidade crónica para peixes [mg/L]
Água	15	47%	3,2	1
Solo	30	52%		
Sedimento	140	0%		
Ar	0,2	1%		
Sumário da estimativa: Quando libertado no ambiente, pode ser predominantemente encontrado no solo, podendo também ser encontrado na água. As suas propriedades físico-químicas indicam potencial para lixiviação no solo e entrada em águas subterrâneas. É estimado que não seja persistente no ambiente, com um valor de persistência global de 15 dias. Não é esperado que sofra bioacumulação nos organismos, mas possui toxicidade crónica moderada para peixes.				

Tabela 4. 29 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (p-toluidina).


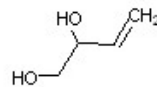
Composto: <i>p</i> -toluidina				
Estimativa PBT Profiler: P B T				
Compartimento	Persistência		Bioacumulação	Toxicidade
	Tempo de meia-vida [dias]	Percentagem em cada compartimento	Factor de Bioconcentração	Valor de toxicidade crónica para peixes [mg/L]
Água	15	40%	3,8	0,087
Solo	30	59%		
Sedimento	140	0%		
Ar	0,12	0%		
Sumário da estimativa: Quando libertado no ambiente, pode ser predominantemente encontrado no solo, podendo também ser encontrado na água. As suas propriedades físico-químicas indicam potencial para lixiviação no solo e entrada em águas subterrâneas. É estimado que não seja persistente no ambiente, com um valor de persistência global de 19 dias. Não é esperado que sofra bioacumulação nos organismos, mas possui toxicidade crónica elevada para peixes.				

Tabela 4. 30 - Previsão de persistência, bioacumulação e toxicidade PBT Profiler (3-buten-1,2-diol).

Composto: 3-buten-1,2-diol				
Estimativa PBT Profiler: P B T				
Compartimento	Persistência		Bioacumulação	Toxicidade
	Tempo de meia-vida [dias]	Porcentagem em cada compartimento	Factor de Bioconcentração	Valor de toxicidade crónica para peixes [mg/L]
Água	8,7	42%	3,2	0,55
Solo	17	57%		
Sedimento	78	0%		
Ar	0,29	1%		
Sumário da estimativa: Quando libertado no ambiente, pode ser predominantemente encontrado no solo, podendo também ser encontrado na água. As suas propriedades físico-químicas indicam potencial para lixiviação no solo e entrada em águas subterrâneas. É estimado que não seja persistente no ambiente, com um valor de persistência global de 12 dias. Não é esperado que sofra bioacumulação nos organismos, mas possui toxicidade crónica moderada para peixes.				

Capítulo 5

Discussão de Resultados

1. Avaliação do potencial tóxico dos afluentes da ETAR de Frielas

O desconhecimento acerca dos potenciais efeitos tóxicos dos afluentes recebidos pela ETAR de Frielas no seu sistema de tratamento biológico, associados às propriedades desses afluentes e dos compostos neles transportados, foi a principal base para a realização deste Estudo Ecotoxicológico.

O teste comercial PolyTox[®] foi escolhido como o método para avaliação rápida dos efeitos tóxicos dos afluentes e efluentes da ETAR de Frielas numa população bacteriana, semelhante àquelas tipicamente encontradas em tanques de arejamento de tratamento biológico. Desta forma, foi possível avaliar a evolução da toxicidade nos diferentes pontos amostrados, com base na resposta de uma população estandardizada em testes realizados sob condições controladas, permitindo a comparação directa dos valores obtidos nos vários pontos.

Para além de serem comparados os diferentes afluentes (Emissário E.N.8 e Interceptor Rio da Costa na 1ª Campanha, Indústrias Química e Alimentar na 2ª Campanha), em termos de potencial tóxico para o sistema de tratamento biológico, realizou-se a comparação entre os valores de toxicidade desses afluentes e os valores de toxicidade do efluente da Equalização, de forma a avaliar a evolução da toxicidade global ao longo dos estágios de tratamento anteriores à etapa de tratamento biológico.

As **Figuras 5.1 e 5.2** apresentam a evolução da toxicidade durante os dois períodos de amostragem, para os respectivos afluentes, fazendo um comparativo com a evolução da toxicidade do efluente da Equalização nos mesmos períodos. É ainda apresentado em cada figura o limiar referente a 30% de inibição da respiração, considerado no teste PolyTox[®] como a fronteira entre a ocorrência de efeitos tóxicos reversíveis (<30%) e efeitos tóxicos potencialmente irreversíveis (>30%).

1ª Campanha

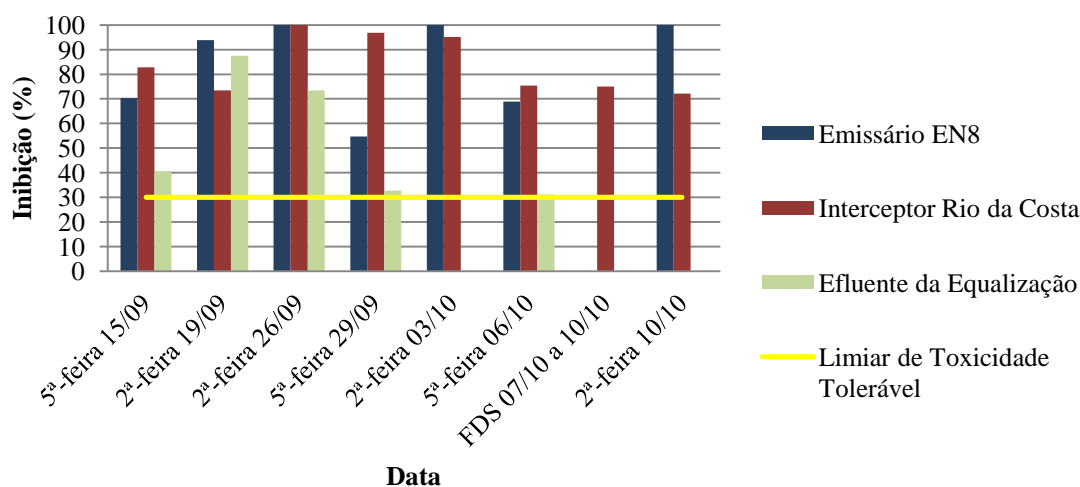


Figura 5. 1 - Toxicidade (% de inibição) dos afluentes Urbanos e do efluente da Equalização.

2ª Campanha

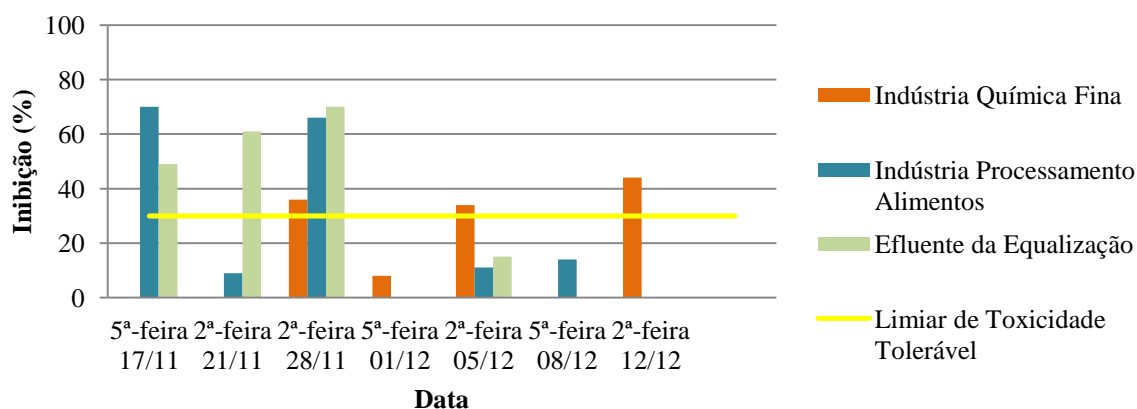


Figura 5. 2 - Toxicidade (% de inibição máxima) dos afluentes Industriais e do efluente da Equalização.

Comparando os resultados de toxicidade obtidos para os quatro afluentes analisados, constata-se que, para os respectivos períodos de amostragem, os afluentes provenientes do emissário da E.N.8 e do interceptor do Rio da Costa se apresentaram constantemente mais tóxicos que os afluentes provenientes das indústrias Química e Alimentar. Para os afluentes da E.N.8 e do Rio da Costa, a toxicidade obtida variou, respectivamente, entre 55% e 100% e entre 72% e 100%. Para as indústrias química e alimentar, a toxicidade obtida variou, respectivamente, entre 0% e 46% e entre 0% e 70%. Este facto por si só possui uma importância bastante significativa, pois apresenta

uma realidade diferente daquela esperada pela gestão da ETAR, que apontava como principal responsável pela toxicidade e problemas associados o afluente proveniente da indústria Química. Ainda assim, torna-se necessário fazer algumas considerações na análise destes resultados.

- Primeiro, o objectivo de cada uma das Campanhas foi diferente.

Na 1ª Campanha (E.N.8/Rio da Costa) foi avaliado o potencial tóxico de afluentes à ETAR, que são, na verdade, uma junção de diferentes tipos de águas residuais (domésticas e indústrias/serviços). Esta junção resulta na ocorrência de uma enorme variedade de compostos, em quantidades por vezes muito significativas, apesar da taxa de diluição ser considerável, fruto da contribuição de águas domésticas e pluviais. Na 2ª Campanha (Indústrias) foi avaliado o potencial tóxico de efluentes isolados de indústrias, sem mistura com qualquer outro tipo de efluente, o que não significa à partida que sejam menos prejudiciais para o sistema de tratamento da ETAR. Nesta Campanha foram ainda contemplados dois dias de feriado, para avaliar as descargas realizadas em dias sem produção ou com produção reduzida, que são muitas vezes aproveitados para limpezas, lavagens e manutenção de equipamentos, com a consequente descarga de águas mais carregadas pelo emissário do interceptor.

- Segundo, é necessário considerar o carácter das indústrias/serviços abrangidos pelas duas Campanhas.

As contribuições industriais e de serviços nos afluentes do emissário da E.N.8 e do interceptor do Rio da Costa provêm de indústrias e prestadores de serviços de pequena e média dimensão e de carácter mais familiar, mas cujas actividades são muito poluentes (ver **Anexo**) Este tipo de indústrias/serviços é, na grande maioria dos casos, caracterizado por não possuir sistemas de pré-tratamento das águas residuais geradas nas suas actividades, realizando a descarga directa dessas águas na rede de colectores para que o seu tratamento seja assegurado na totalidade pela ETAR municipal. Constata-se que, entre os responsáveis e colaboradores destas indústrias/serviços, existe um grande desconhecimento acerca dos efeitos tóxicos que os compostos transportados pelos seus efluentes podem exercer no ambiente e nos sistemas de tratamento. As principais razões alegadas pelos responsáveis dessas entidades para o não tratamento dos efluentes gerados prendem-se essencialmente com questões de ordem financeira, fazendo depender a aquisição de sistemas de pré-tratamento de, por exemplo, cortes no

peçoal. Em relação aos prestadores de serviços, como oficinas de mecânica automóvel e de máquinas, é também grande o desconhecimento em matéria de ambiente e toxicidade dos compostos presentes nos efluentes gerados nas suas actividades. Para ambos os casos, mesmo quando existe algum conhecimento dessas matérias, verifica-se uma grande resistência à mudança e à adopção de tecnologias e procedimentos mais limpos, sendo muitas vezes alegada impossibilidade financeira. Apura-se que muitas vezes é preferível o pagamento de uma coima por descarga ilegal, à aquisição de um sistema de tratamento que pode ser algo dispendioso. Assim, um número indeterminado de compostos pouco ou nada biodegradáveis (orgânicos, inorgânicos e organometálicos) são descarregados em quantidades desconhecidas, mas certamente significativas, no sistema de tratamento biológico da ETAR, que tem de se adaptar a todas estas substâncias para tentar removê-las das águas e evitar a sua descarga e dispersão no meio receptor.

O caso pode mudar de figura quando se considera a contribuição isolada de indústrias de maiores dimensões, com um nível superior de responsabilidade ambiental e com a necessidade de manutenção de uma imagem “verde” perante os consumidores e a sociedade.

Em relação à indústria de processamento e conserva alimentar, a principal questão em matéria de toxicidade do efluente prendia-se com os compostos utilizados não só nas operações de processamento e conserva, mas também nas de lavagem e limpeza de materiais (cubas, máquinas). Ainda que esta indústria assuma um compromisso de responsabilidade e respeito pelo ambiente, não é pública a existência de algum tipo de pré-tratamento de efluentes, e, no caso de existir, qual o tipo de tratamento realizado. Assim, para além de matéria orgânica (restos de processamento) e compostos como detergentes e desengordurantes, nada era assumido à partida acerca dos compostos que pudessem advir do efluente dessa indústria.

No que diz respeito ao efluente da indústria de química fina, este era visado pela gestão da ETAR como uma das principais fontes de problemas para o sistema de tratamento biológico e uma das causas para as flutuações observadas na qualidade do floco biológico e na eficiência do tratamento. Apesar de serem públicos não só o compromisso ambiental da indústria, como também todas as medidas implementadas para controlo dos aspectos ambientais relevantes (incluindo uma ETARI – estação de tratamento de águas residuais industriais), existiram sempre suspeitas acerca do real bom funcionamento dessas medidas, no que diz respeito aos efluentes gerados e

descarregados no emissário do interceptor municipal. Estas suspeitas tinham como base as características do afluente do Interceptor de Lousa na sua chegada à ETAR, nomeadamente a coloração e o intenso odor a compostos orgânicos, supondo-se que a principal contribuição para tais características fosse proveniente dessa indústria, emissora de compostos orgânicos com grande relevância ambiental. Também o tipo de compostos produzidos por essa indústria, assim como o tipo de produção implementado (*batch*), contribuíram para as suspeitas. No ano de 2008 havia já sido realizada uma campanha de amostragem do seu efluente para despistagem qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos. À data, os resultados mostraram que os inúmeros compostos detectados se encontravam presentes em níveis muito baixos. Contudo, a amostragem abrangeu apenas quatro dias entre os meses de Julho e Agosto e não foi considerado qualquer teste de toxicidade para avaliar os potenciais efeitos tóxicos do efluente no tratamento biológico, mesmo com baixos níveis de compostos orgânicos. Assim, a indústria foi incluída na amostragem deste Estudo para averiguar os potenciais efeitos do seu efluente no tratamento biológico da ETAR, tendo sido contratada a despistagem qualitativa de compostos orgânicos que, mesmo em concentrações baixas, podem ter efeitos tóxicos para os organismos do sistema de tratamento.

Em qualquer dos casos, todas as indústrias são obrigadas a cumprir com o disposto no Regulamento de Descarga de Águas Residuais Industriais, dos Serviços Municipalizados de Loures (2005).

Em relação ao parâmetro CQO, o ponto 1 do Apêndice 2 define um VLE de 1500 mgO₂/L. Para os afluentes urbanos da 1ª Campanha, este valor foi apenas ultrapassado em dois dos dias, ambos para o interceptor do Rio da Costa. Contudo, não foram amostradas indústrias isoladas, não sendo possível fazer juízos de valor em relação a possíveis incumprimentos ao Regulamento por parte de utentes industriais. Já na 2ª Campanha, a amostragem de afluentes isolados das indústrias alimentar e química permitiu constatar a ultrapassagem do VLE definido pelo Regulamento. Para a indústria alimentar, o VLE foi ultrapassado em três ocasiões; já para a indústria química, o valor de CQO foi ultrapassado em todos os dias de amostragem. O RDARI prevê, no ponto 2 do Apêndice 2, que a Entidade Gestora poderá admitir, apenas para as matérias oxidáveis (CBO, CQO, SST), valores superiores aos fixados, nos casos em que a capacidade da estação de tratamento o permita e os interesses de todos os envolvidos o justifique. Assim, estas duas indústrias poderão gozar, nas suas licenças de descarga, de

regimes de excepção que prevejam a ultrapassagem, a título provisório ou permanente, dos valores fixados no Regulamento.

Em relação às substâncias perigosas listadas no apêndice 3 do RDARI, apenas uma foi encontrada nos afluentes amostrados da ETAR de Frielas – a dietilamina (não quantificada), no afluente da indústria química. Contudo, como se pode constatar no ponto 7 do Capítulo 3, a grande maioria das demais substâncias identificadas nos afluentes revelou ser persistente e/ou tóxica através da modelação em programas de previsão. O ponto 2 do Apêndice 3 prevê que, sempre que se justifique, a lista de substâncias perigosas seja ampliada e que sejam fixados os VLE correspondentes. Assim, através da identificação e quantificação de substâncias potencialmente perigosas, com recurso complementar aos modelos de previsão de toxicidade, persistência e bioacumulação, a Entidade Gestora poderá salvaguardar os sistemas de drenagem e de tratamento de águas residuais, e mesmo os meios receptores, dos efeitos de tais substâncias, incrementando a lista respectiva do RDARI e fixando novos VLE.

- Terceiro, é necessário referir algumas particularidades e constrangimentos existentes durante a amostragem realizada para este Estudo, que influenciaram os resultados obtidos.

Comum às duas Campanhas foi a dificuldade em obter igual representatividade das amostras recolhidas, uma vez que, mesmo com os amostradores calibrados, várias foram as ocasiões em que o volume recolhido em cada fracção horária oscilou. Ainda assim, na 1ª Campanha não se verificou a falta de qualquer fracção nos vários dias de amostragem. Já a 2ª Campanha não foi alheia a constrangimentos.

Para a indústria química registaram-se duas falhas gerais na recolha de efluente. No primeiro dia o amostrador recolheu apenas parte da primeira fracção horária, já no segundo dia não realizou qualquer recolha por uma avaria no arranque automático da amostragem. Nos restantes dias destaca-se apenas a falta de uma fracção horária no dia 28/11, ainda que se tenha verificado uma oscilação, por vezes bastante notória, no volume recolhido das fracções durante os vários dias, provavelmente associada à variabilidade de descarga de caudal (produção em *batch*).

A recolha de efluente da indústria alimentar revelou ser a mais problemática. Por um lado, a caixa de visita não se encontra minimamente preparada para a realização de uma amostragem contínua e sistemática de efluente. Esta caixa permite o acesso ao final da tubagem de descarga de efluente da indústria, que por sua vez desagua num canal

principal onde se junta ao efluente da indústria química, seguindo depois para o interceptor de Lousa que desemboca na ETAR. Uma vez que não existe qualquer estrutura dentro da caixa para manter o aspirador do amostrador dentro da tubagem de descarga, foi improvisado um tipo de descarregador com recurso a um balde plástico, a algum cordame e a canas que pretendiam manter o balde dentro da referida tubagem, de forma a ser possível a recolha apenas do efluente da indústria alimentar. Esta solução foi várias vezes insuficiente para garantir uma boa amostragem, por dois motivos. Primeiro, em horas de maior descarga de efluente o balde era projectado para fora da tubagem, facto que provocou a contaminação das amostras do primeiro dia com efluente da indústria química. Segundo, porque a quantidade de sólidos transportada no efluente foi por várias vezes demasiada, entupindo o aspirador e o distribuidor do amostrador. Assim, vários foram os dias em que se realizou apenas uma amostragem parcial, não cumprindo as 24 horas programadas. Refira-se ainda que a caixa desta indústria se localiza num terreno agrícola, junto a uma linha de água, o que dificulta em muito o seu acesso. A sua localização remota torna-a ainda num alvo fácil de vandalismo. No dia 08/12 a amostragem foi comprometida por um acto deste género, tendo sido atirados diversos trapos para dentro da caixa de forma a entupir o aspirador do amostrador.

- Quarto, interessa comentar a ligação entre as características dos afluentes testados e a toxicidade demonstrada. Foi determinado para a grande maioria das amostras o valor de CQO e, na altura da recolha, foram identificadas aquelas que possuíam coloração ou odor particularmente intensos ou diferentes das restantes (**Tabela 4.6 dos Resultados**). A **Tabela 5.1** apresenta as gamas de CQO obtidas para todos os pontos de amostragem.

Tabela 5.1 - Gama de valores de CQO para os pontos de amostragem das Campanhas.

Ponto de Amostragem	CQO [mgO ₂ /L]		
	Valor mínimo	Valor máximo	Valor médio
E.N.8	610	1169	876,5
Rio da Costa	152	2083	1283
Indústria Química	2744	4319	3480,6
Indústria Alimentar	102	5132	1539

Na globalidade, os efluentes das indústrias da 2ª Campanha apresentaram valores de CQO mais elevados e também colorações (indústria química) e odores mais intensos,

mas ainda assim, e mesmo sem diluição com outros efluentes, revelaram ser menos tóxicos nos testes do que os afluentes urbanos da 1ª Campanha. No seu estudo de avaliação ambiental de ETAR, Picado *et al* [29a] reportaram uma discrepância semelhante, em que teóricos alertas dados pelos parâmetros físico-químicos nem sempre se traduziram em efeitos tóxicos nos organismos de teste, tendo a situação inversa também ocorrido, isto é, amostras que se revelaram tóxicas mas que apresentavam parâmetros físico-químicos com valores considerados normais. Conclui-se assim que nem sempre é possível fazer afirmações *a priori* sobre a toxicidade de uma água residual apenas baseadas em parâmetros físico-químicos e organolépticos e que os testes de toxicidade são uma mais-valia na avaliação dos potenciais efeitos dos afluentes às ETAR.

- Por último, importa referir que o número de testes PolyTox[®] realizados para as amostras variou para as duas Campanhas. A quantidade de testes disponíveis durante a 1ª Campanha permitiu apenas a realização de um teste de toxicidade por amostra. Para a 2ª Campanha esteve disponível uma maior quantidade de testes, pelo que a estratégia adoptada foi a de realizar testes adicionais, com amostras diluídas, para amostras brutas que apresentassem um valor de toxicidade maior que 30%. Esses testes permitiram mostrar que, para a grande maioria das amostras brutas que apresentaram uma toxicidade superior a 30%, uma diluição para metade permitiu reduzir bastante (para valores inferiores a 30%) o valor de toxicidade.

Resumindo, a toxicidade dos afluentes da E.N.8 e do Rio da Costa foi bastante superior àquela dos efluentes das duas indústrias, nos respectivos períodos de amostragem. Este facto poderia ser à partida esperado pelo tipo e carácter das indústrias/serviços que actuam nas duas áreas avaliadas na 1ª Campanha, indústrias pesadas (metalomecânicas, produção e tratamento de superfícies metálicas, químicas, etc.) mais familiares e com menores cuidados ambientais, por comparação com o das duas indústrias avaliadas na 2ª Campanha, de maiores dimensões mas com maior responsabilidade ambiental e melhores tecnologias de tratamento implementadas. Ainda assim, o objectivo das duas Campanhas foi diferente. Se fosse considerado o afluente global transportado pelo interceptor de Lousa (que inclui as duas indústrias avaliadas), os resultados seriam certamente diferentes, fruto dos efeitos de interacção entre todos os compostos nele contido. As falhas registadas na amostragem da 2ª Campanha podem também ter levado a uma perda de representatividade e a uma subestimação dos valores de toxicidade dos efluentes testados, uma vez que se registaram grandes oscilações dos

volumes recolhidos e, principalmente para a indústria alimentar, vários foram os dias em que a representatividade das amostras foi comprometida por falta de recolha de diversas fracções. Apesar de tudo, ficou patente que, para o período de amostragem, o efluente da indústria química não foi, por si só, tão prejudicial para as bactérias de teste como se pensava inicialmente. Contudo, é importante notar que esta indústria possui ciclos de produção em *batch* com uma variabilidade considerável de produtos ao longo do ano, pelo que a ausência de toxicidade no seu efluente, num determinado período de tempo, não implica necessariamente uma inocuidade dos seus efluentes ao longo do ano. Demonstra-se assim o valor acrescentado da integração de testes de ecotoxicidade na monitorização e avaliação dos potenciais efeitos de efluentes complexos que afluem às ETAR e na tomada de decisão das entidades gestoras no que concerne à protecção dos sistemas de colecta e tratamento de águas residuais municipais e dos meios receptores.

1.1 O papel da Equalização no controlo da toxicidade afluyente ao processo de tratamento biológico

Com a magnitude de valores de toxicidade obtidos, nomeadamente para os afluentes da 1ª Campanha, e sabendo que em cada Campanha não foram consideradas as contribuições dos restantes interceptores, pode questionar-se qual a capacidade de um sistema de tratamento de uma ETAR em suportar os efeitos tóxicos de todos os compostos que advêm dos diversos afluentes. A diluição, degradação e remoção abiótica de compostos que podem ocorrer ao longo dos interceptores e dos primeiros estágios de tratamento na ETAR possibilitam a redução da carga tóxica afluyente ao tanque de equalização, cujo efluente alimenta os tanques de arejamento. No entanto, é também necessário considerar as interacções entre todos os compostos presentes nos afluentes, que tanto podem resultar em compostos menos tóxicos como potenciar a sua toxicidade. Assim, interessa saber até que ponto o tanque de equalização possui a capacidade de controlar a toxicidade afluyente aos tanques de arejamento.

Ainda que não tenha sido amostrado em dois dos dias durante a 1ª Campanha, o efluente da equalização apresentou-se praticamente sempre menos tóxico que os dois afluentes estudados e em níveis muito próximos do limiar de 30%. Já durante a 2ª Campanha, o efluente da equalização apresentou valores mais elevados de toxicidade durante a primeira metade do período de amostragem, decrescendo depois até praticamente não apresentar qualquer toxicidade. Neste caso, em termos de toxicidade,

o efluente da equalização nem sempre esteve abaixo dos outros dois pontos avaliados (efluentes das indústrias). Uma vez que não foram considerados os restantes afluentes à ETAR, torna-se difícil de avaliar a oscilação dos valores de toxicidade no efluente da equalização, pelo facto de se desconhecerem os valores de toxicidade desses afluentes não analisados. Importante de salientar é o facto de, no conjunto das duas Campanhas, em 6 dos dias a toxicidade do efluente da equalização se ter encontrado abaixo de 50% e apenas em 4 dos dias se ter encontrado acima desse valor. A toxicidade da globalidade dos afluentes é assim contida e minorada pelo tanque de equalização e estágios de tratamento anteriores, previamente à sua entrada nos tanques de arejamento. Desta forma, são minimizadas as hipóteses de ocorrência de efeitos agudos nos microrganismos do tratamento biológico, potenciando a sua aclimação aos compostos menos biodegradáveis introduzidos pelos afluentes. A real resposta do tratamento biológico é analisada no ponto seguinte.

2. Avaliação do impacto da toxicidade no processo de tratamento biológico por lamas activadas

Após um período de residência no tanque de equalização, o afluente global é alimentado aos tanques de arejamento, onde se processa a degradação biológica de matéria orgânica, nutrientes e, possivelmente, alguns compostos de degradação mais difícil. O fenómeno mais importante a ter em conta, ao considerar a capacidade do tratamento biológico em remover compostos tóxicos da água residual, é a aclimação dos microrganismos do tanque de arejamento à presença de toxicidade no seu habitat. A aclimação possibilita que esses microrganismos desenvolvam caminhos metabólicos específicos para a degradação de compostos menos biodegradáveis e que a eficiência do sistema de tratamento não seja tão afectada por descargas tóxicas. Factores como a idade de lamas do processo, as razões $F_{\text{tóxica}}:F_{\text{biodegradável}}$ (massa tóxica : massa biodegradável) e CBO/CQO do afluente e a frequência de descarga de afluentes tóxicos permitem aferir o potencial de aclimação de um sistema de tratamento biológico. Indicadores como o caudal de ar consumido nos tanques de arejamento, o Índice de Volume de Lamas (SVI), a quantidade de matéria orgânica oxidável e de sólidos no efluente dos tanques de arejamento e as percentagens de remoção desses parâmetros

possibilitam monitorizar o grau de aclimação do processo e os efeitos de situações de toxicidade.

As razões $F_{\text{tóxica}}:F_{\text{biodegradável}}$ e CBO/CQO permitem avaliar a biodegradabilidade do afluente ao tanque de arejamento. Na impossibilidade de quantificar a fracção tóxica ($F_{\text{tóxica}}$), a razão CBO/CQO constitui a ferramenta mais útil na previsão da biodegradabilidade do afluente. Quanto menor esta razão, maior é a proporção de CQO em relação à CBO. Consequentemente, menos biodegradável será o afluente ao tanque de arejamento, o que pode também indiciar uma maior toxicidade e ocorrência de efeitos adversos, como deterioração do floco biológico e decréscimo de qualidade do efluente final.

A idade de lamas é um factor chave de controlo, não só da quantidade de microrganismos no tanque de arejamento, como da capacidade desses organismos em suportar descargas tóxicas. Um valor reduzido de idade de lamas não permite a aclimação dos microrganismos a descargas tóxicas no sistema, o que normalmente resulta em efeitos agudos e na degradação do processo de tratamento e do seu efluente. Em casos mais drásticos, pode mesmo ocorrer o *wash-out* do sistema, fenómeno em que toda a biomassa é perdida, sendo a única solução a re-inoculação. Geralmente, valores mais elevados de idade de lamas permitem a aclimação dos microrganismos e a manutenção de uma qualidade de efluente e eficiência de tratamento razoáveis.

O SVI é também uma ferramenta de avaliação, pois fornece indicações sobre a sedimentabilidade do floco biológico. Assim, quanto maior o valor de SVI, menor a sedimentabilidade do floco, o que pode também ser indício da ocorrência de descargas tóxicas no sistema e consequentes danos para os microrganismos do tratamento. É possível estabelecer-se uma ligação entre o SVI e a qualidade do efluente final, na medida em que valores elevados de SVI originam perdas de biomassa do tanque de arejamento, podendo levar a um aumento de CBO, CQO e SST no efluente.

Para a avaliação dos efeitos de descargas tóxicas no sistema de tratamento da ETAR de Frielas, comparou-se a toxicidade à entrada e à saída do tratamento biológico com a qualidade do efluente final. Assim, foram tomados como referências o Efluente da Equalização (Efl-THE) e o Efluente do Decantador Secundário (Efl-DSC), em termos de toxicidade no teste PolyTox[®], e o Efluente Final (EFL), em termos de parâmetros físico-químicos determinados pela Unidade de Laboratório (CQO, CBO, SST). As **Figuras 5.3 e 5.5** apresentam, para as duas Campanhas, a evolução da

toxicidade para o efluente da equalização e efluente do decantador secundário, comparando-a com a qualidade do efluente final para os mesmos períodos. As **Figuras 5.4 e 5.6** comparam, para as duas Campanhas, a qualidade do efluente final com a razão CBO/CQO do afluente e o SVI. A idade de lamas nos dois períodos foi de aproximadamente 15 dias.

Período da 1ª Campanha

Para o período da 1ª Campanha, a análise da **Figura 5.3** permite observar uma clara tendência de melhoria na qualidade do efluente final entre os dias 19/09 e 29/09 (a pequena degradação observada entre 15/09 e 19/09 ter-se-á devido a razões de processo e não a um aumento da toxicidade por si só, como se pode observar na figura). Os valores de toxicidade obtidos, tanto para o efluente da equalização como para o efluente do decantador secundário, acompanham esta tendência, diminuindo gradualmente naqueles dias. Assim, é possível concluir que a diminuição da toxicidade alimentada aos tanques de arejamento ($F_{tóx}$) terá adjuvado o processo de tratamento biológico, permitindo a obtenção gradual de um efluente com melhor qualidade. Note-se que, nestes dias, o efluente do decantador secundário acompanha também a tendência decrescente em termos de toxicidade.

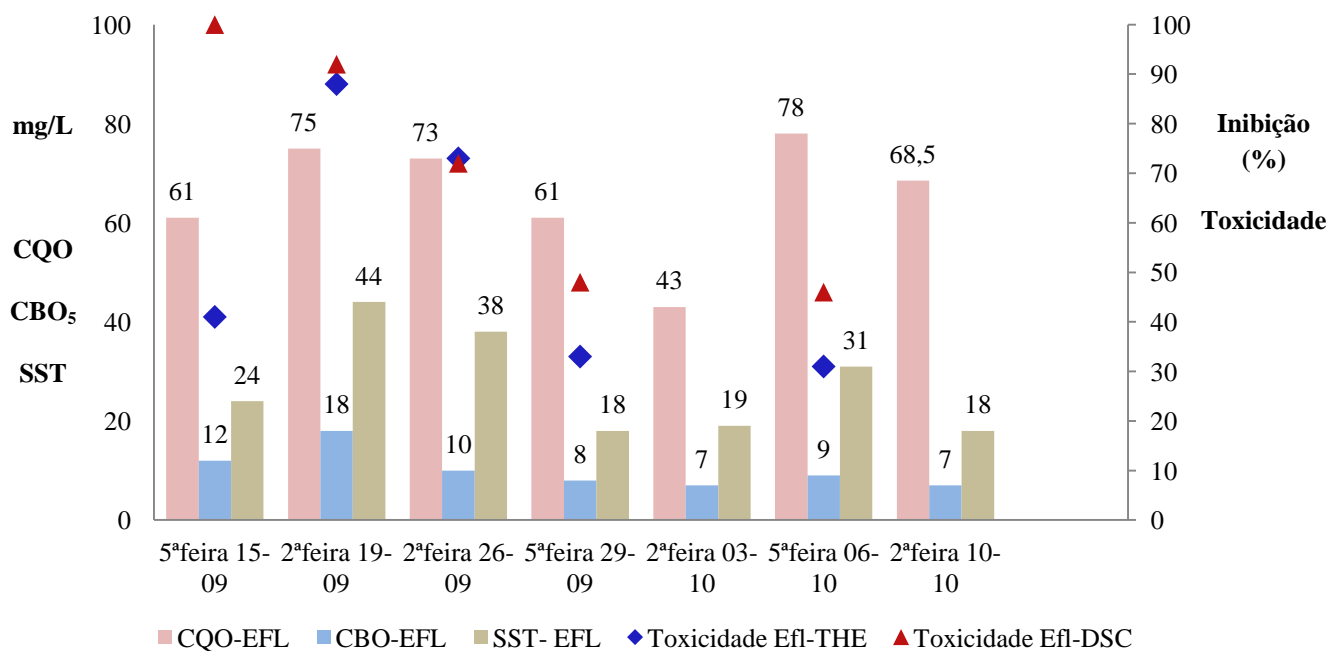


Figura 5.3 - Toxicidade à entrada e à saída do tratamento biológico e qualidade do efluente final (1ª Campanha).

Contudo, pode estranhar-se o facto de os valores de toxicidade obtidos à saída do tratamento (Efl-DSC) serem superiores àqueles obtidos para a entrada (Efl-THE). A explicação para este facto pode residir no fenómeno de *pass-through*, aliado à escassez de matéria orgânica no efluente. Por um lado, muitos dos inúmeros compostos tóxicos alimentados ao tratamento biológico não são passíveis de serem degradados biologicamente, ou são-no a um nível muito reduzido. Consequentemente, esses compostos sofrem muitas vezes um fenómeno denominado *pass-through*, isto é, passam incólumes pelo sistema de tratamento e são descarregados juntamente com a água residual tratada (podendo também sofrer adsorção nos sólidos, o que levanta questões ao nível da utilização das lamas, por exemplo, na agricultura). Esses compostos resistentes à degradação, ou recalcitrantes, podem também ser tóxicos para as bactérias, provocando efeitos agudos que se reflectem na diminuição da taxa de respiração, a base do teste PolyTox[®]. Por outro lado, a quantidade de matéria biodegradável no efluente do tratamento biológico é diminuta, por comparação com o afluente do mesmo. No tanque de equalização, a quantidade de matéria biodegradável apresenta valores muito elevados, o que ajuda a que, no teste de toxicidade para o efluente deste órgão, as bactérias consigam degradar ou, pelo menos tolerar, os compostos menos biodegradáveis. Por outras palavras, a fracção biodegradável ($F_{\text{biodegradável}}$) ajuda a contrabalançar a fracção tóxica ($F_{\text{tóx}}$), atenuando o potencial tóxico e o valor de toxicidade obtido no teste. No efluente do tanque de arejamento, a fracção de matéria biodegradável é diminuta, o que não auxilia o processo de degradação efectuado pelas bactérias do teste. Assim, a passagem incólume de compostos recalcitrantes pelo tratamento biológico, aliada à escassez de matéria biodegradável no seu efluente, pode explicar a superioridade dos valores de toxicidade obtidos para o efluente do decantador secundário, em relação aos valores obtidos para o efluente da equalização. Estes resultados de toxicidade do efluente poderão significar efeitos tóxicos agudos para os microrganismos decompositores do meio receptor e uma diminuição da sua capacidade de depuração. Assim, poderá ocorrer a acumulação não só de matéria oxidável, como também de compostos tóxicos não biodegradáveis no meio receptor à saída da ETAR e nos organismos que dele dependem. O potencial e efeitos tóxicos do efluente da ETAR no meio receptor são avaliados no **Ponto 3**.

A não realização de amostragem do efluente da equalização e efluente do decantador secundário nos dias 03/10 e 10/10, e consequente ausência de dados de

toxicidade para estes pontos, não permite confrontar a evolução da toxicidade com a qualidade do efluente para esses dias. Ainda assim, é possível constatar que o efluente do dia 03/10 apresenta uma melhor qualidade, acompanhando a tendência dos dias anteriores. É também possível observar uma pequena degradação da qualidade do efluente no dia 06/10, que tanto pode ser explicada por um aumento da toxicidade como por variabilidade em termos de controlo do processo. É ainda de referir que a concentração de SST no Efluente Final ultrapassou, em dois dos dias, o VLE de 35mg/L estabelecido na Licença de Descarga da ETAR [17].

A análise da **Figura 5.4** não permite estabelecer uma relação entre a qualidade do efluente e os parâmetros CBO/CQO e SVI. Em teoria, nos dias em que se verifica uma melhoria gradual no efluente deveria observar-se um aumento da razão CBO/CQO (afluente mais biodegradável) e uma diminuição do valor de SVI (maior sedimentabilidade do floco biológico). Como se pode observar, durante o período da 1ª Campanha estes dois parâmetros apresentaram perfis oscilatórios e, muitas vezes, não concordantes com a respectiva qualidade do efluente.

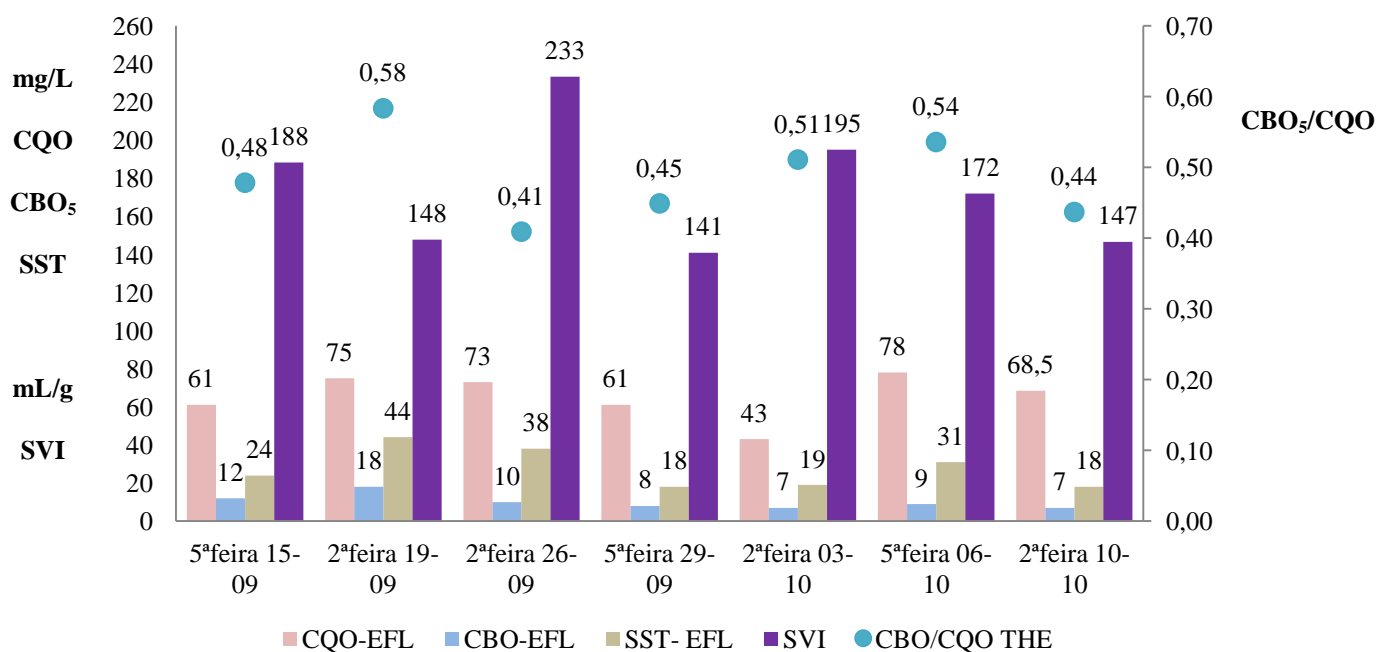


Figura 5. 4 - Comparação da qualidade do efluente final com a razão CBO₅/CQO do efluente da equalização e o SVI (1ª Campanha).

Período da 2ª Campanha

No período da 2ª Campanha o cenário foi bastante diferente. A análise da **Figura 5.5** permite observar uma tendência de degradação gradual do efluente final ao longo de

tudo o período, visível nos níveis de CQO e SST. Em termos de toxicidade afluente ao tratamento biológico, esta tendência foi apenas acompanhada nos três primeiros dias, com uma toxicidade crescente do efluente da equalização. Nos restantes quatro dias, este ponto foi apenas amostrado por duas vezes. Tendo sido obtidos valores baixos de toxicidade nesses dois dias, pode especular-se que a degradação do efluente terá estado relacionada com efeitos mais prolongados da toxicidade dos dias anteriores, ou com fenómenos resultantes da variabilidade no controlo do processo. Ao contrário dos resultados da 1ª Campanha, os valores de toxicidade obtidos para o efluente do decantador secundário na 2ª Campanha encontraram-se sempre abaixo dos valores obtidos para o efluente da equalização e abaixo do limiar de 30%, sendo que nos três últimos dias este ponto não apresentou qualquer toxicidade. Este facto permite concluir que, apesar da qualidade do efluente final ter diminuído ao longo de todo o período, os compostos presentes seriam menos tóxicos, em termos de efeitos agudos para os microrganismos de teste, e potencialmente mais biodegradáveis.

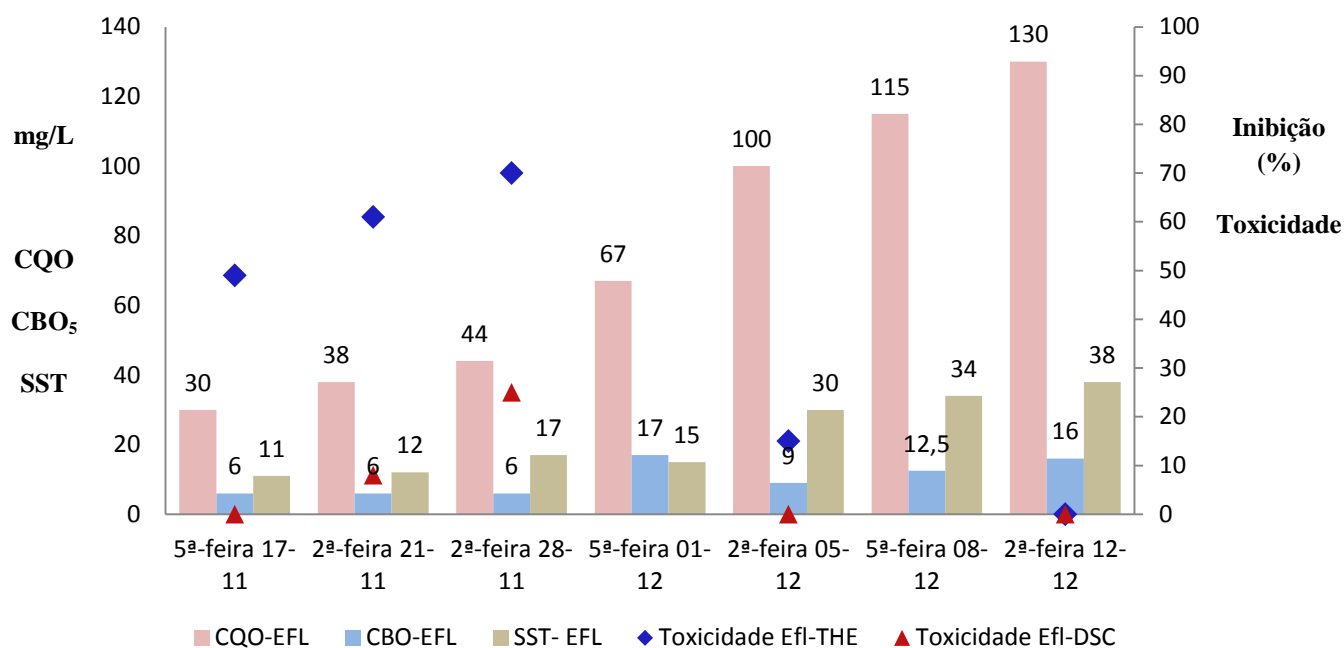


Figura 5.5 - Toxicidade à entrada e à saída do tratamento biológico e qualidade do efluente final (2ª Campanha).

Interessa também referir que no último dia de amostragem da 2ª Campanha, as concentrações de SST e CQO ultrapassaram os VLE respectivos (35mg/L SST e 125 mg/L CQO) estabelecidos na Licença de Descarga [17].

A **Figura 5.6** possibilita constatar o perfil oscilatório da razão CBO/CQO, novamente não concordante com a respectiva qualidade do efluente. Ainda assim, o perfil de evolução do SVI acompanha a tendência de degradação da qualidade do efluente, apresentando valores gradualmente mais elevados ao longo do período. Consta-se ainda que a razão CBO/CQO apresentou valores mais baixos durante a 2ª Campanha, por comparação com a 1ª Campanha. O facto de a qualidade do efluente ter diminuído ao longo do período de amostragem leva a conjecturar que o sistema perdeu aclimação neste período, apesar de a idade de lamas ter rondado os 15 dias e permitir, em teoria, a aclimação dos microrganismos à presença de substâncias tóxicas. Esta perda de aclimação poderá ter duas explicações: Por um lado, se a população do tratamento se encontrar aclimatada a descargas tóxicas, a cessação dessas descargas, mesmo que por um curto período de tempo, pode conduzir à perda de caminhos metabólicos específicos para degradação de certos compostos e da aclimação dessa população. Por outro, se ocorrer uma alteração qualitativa dos compostos tóxicos alimentados ao tratamento biológico, a inexistência de caminhos metabólicos apropriados pode ter como consequência efeitos tóxicos (agudos ou crónicos) e perda de aclimação da população microbiana. Ambos os fenómenos conduzem a um decréscimo de qualidade do floco biológico e do efluente do tratamento [11] [19].

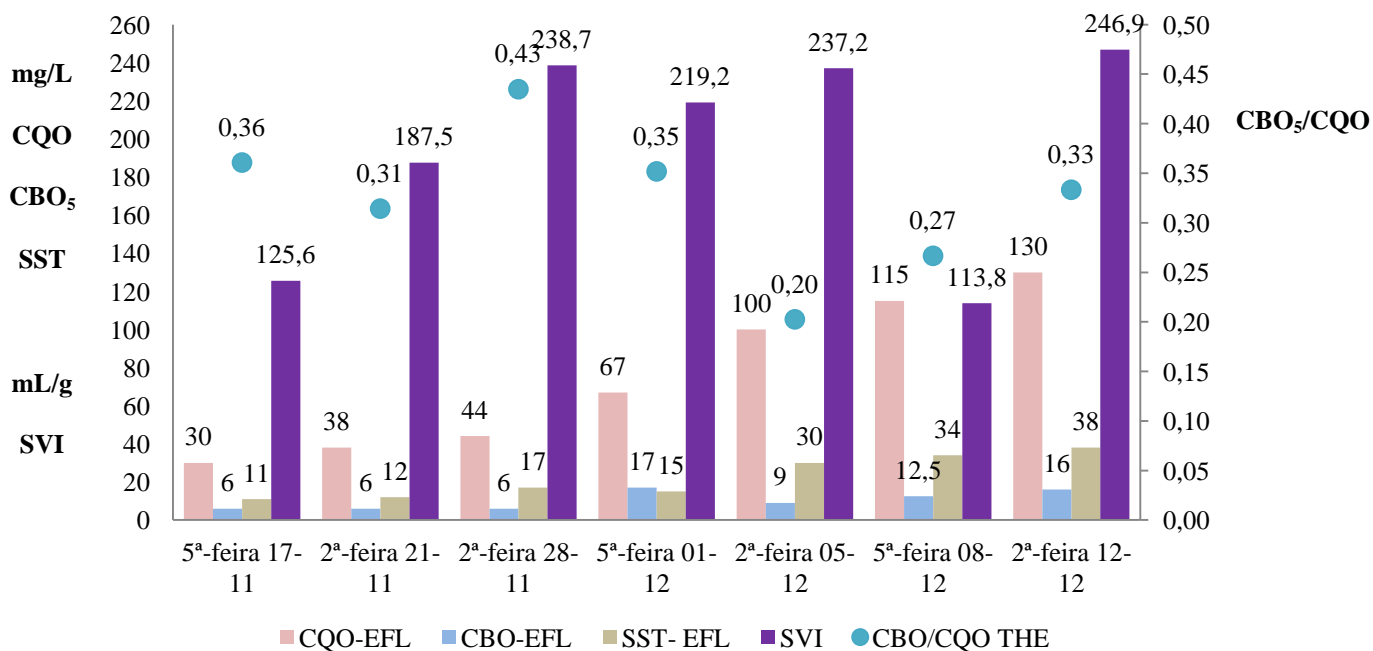


Figura 5. 6 - Comparação da qualidade do efluente final com a razão CBO₅/CQO do efluente da equalização e o SVI (2ª Campanha).

3. Avaliação dos efeitos de interacção entre compostos

As águas residuais contêm geralmente uma grande quantidade e diversidade de compostos químicos. Enquanto numa água doméstica são passíveis de ocorrer detergentes e alguns tipos de compostos orgânicos, numa água urbana com influência industrial ocorre todo um panorama das mais variadas substâncias, desde desgordurantes e desincrustantes a compostos inorgânicos e orgânicos recalcitrantes, até metais e compostos organometálicos. É então interessante e mesmo pertinente estudar as interacções que possam ocorrer entre estes tipos de compostos, para avaliar a contribuição tóxica de uma água residual, que não é mais do que uma mistura de várias classes de compostos. Se é geralmente assumido que a toxicidade de uma mistura de compostos pertencentes à mesma classe é aproximadamente igual ao somatório das toxicidades individuais de cada composto (efeito de aditividade), numa água residual com membros de diferentes classes poderão ocorrer efeitos de mitigação (antagonismo) ou aumento (potenciação/sinergismo) da toxicidade.

Para tal, foram escolhidos e testados, através do método PolyTox[®], três compostos de referência das suas respectivas classes (detergentes, orgânicos e metais), tanto isoladamente como em misturas. Desta forma, pretendeu-se (i) determinar o potencial tóxico (em termos de percentagem de inibição da respiração dos microrganismos de teste) de cada composto individual a várias concentrações, propondo ainda valores para as concentrações CE_{30} e CE_{50} , e (ii) avaliar os efeitos de interacção dos compostos quando presentes numa mistura, comparando a toxicidade global da mistura com o somatório das toxicidades individuais de cada composto à concentração testada.

Assim, com base num estudo realizado por Elnabarawy *et al* [35], testou-se a toxicidade do lauril sulfato de sódio (detergente) e do crómio hexavalente (metal), determinando-se em seguida as concentrações CE_{30} e CE_{50} através de regressão linear (ver **Anexo**). Com base no mesmo estudo, foi testada uma concentração baixa de 3,5-diclorofenol (orgânico) e adoptado o valor para a concentração CE_{50} (**Tabela 5.2**).

Tabela 5. 2 - Testes PolyTox® com compostos de referência (inibição a várias concentrações, CE30 e CE50).

Composto de referência	Concentração [mg/L]	Inibição [%]	CE ₃₀ [mg/L]	CE ₅₀ [mg/L]
Lauril sulfato de sódio (LSS)	50	17,568	197,799	539,096
	100	29,730		
	300	33,784		
	600	54,054		
Crómio hexavalente (Cr ⁶⁺)	50	12,162	271,697	571,997
	100	21,622		
	300	32,432		
	600	51,351		
3,5-diclorofenol (3,5-DCP)	1	18,919	-	14
	14	50		

Após a determinação das toxicidades individuais, foram preparadas quatro misturas (águas residuais simuladas) dos três compostos, com base no limiar de toxicidade de 30%. Assim, a primeira mistura foi composta pelas concentrações mais baixas de cada composto (que individualmente provocaram uma toxicidade inferior a 30%) e nas restantes prevaleceu cada um dos compostos (concentração do composto em prevalência que isoladamente provocou uma toxicidade superior a 30% e concentrações mais baixas dos outros compostos). O valor de toxicidade média obtido para cada mistura foi comparado com o somatório das toxicidades individuais de cada composto (para as concentrações respectivas), para determinar a natureza dos efeitos de interacção entre compostos.

A análise dos resultados expostos na **Tabela 5.3** permite constatar que a toxicidade das misturas se revelou sempre inferior ao respectivo somatório de toxicidades individuais. Este facto permite afirmar que as interacções simuladas para os compostos de referência foram de carácter antagonista, mitigando o valor de toxicidade global para cada mistura. Ainda que tenham sido utilizados apenas três compostos de referência, os resultados ilustram bem que a ocorrência de substâncias, pertencentes a diferentes classes, numa água residual, pode nem sempre ser sinónimo de um aumento da toxicidade global. Quando considerados outros fenómenos, como a diluição, a remoção abiótica e a biodegradação, a toxicidade de uma água residual pode ainda sofrer um maior decréscimo na rede de interceptores até à entrada de um sistema de tratamento biológico. Se a isso se juntar a aclimação dos microrganismos do sistema de tratamento, menor será o potencial impacto tóxico das águas residuais no tratamento

biológico implementado e melhores as probabilidades de obtenção de uma maior eficiência de tratamento.

Tabela 5. 3 - Determinação dos efeitos interactivos de compostos de referência em misturas.

Mistura	Concentração dos compostos na mistura [mg/L]			Inibição média [%]	Σ toxicidades individuais [%]	Diferença [%]
	LSS	Cr ⁶⁺	3,5-DCP			
1	50	50	1	32,5	48,7	-16,2
2 Prevalência de Cr ⁶⁺	50	300	1	45,8	68,9	-23,1
3 Prevalência de LSS	300	50	1	4,2	64,9	-60,7
4 Prevalência de 3,5-DCP	50	50	14	13	79,7	-66,7

4. Avaliação qualitativa do potencial tóxico para o meio receptor – Bioensaio *D. magna*

Um bioensaio agudo de 24h com *D. magna* foi a ferramenta utilizada para avaliar o potencial tóxico das amostras de águas residuais recolhidas na 1ª Campanha no meio receptor a jusante da ETAR. Os resultados mostraram uma imobilização significativa (igual ou superior a metade da população de teste) apenas para as amostras em bruto. Tomando como referência os resultados obtidos para as amostras brutas (concentração 100%), utilizou-se a média aritmética de indivíduos imobilizados para avaliar qualitativa e comparativamente o potencial tóxico das amostras testadas (**Tabela 5.4**).

Tabela 5. 4 - Número médio de indivíduos imobilizados para concentração 100%.

Ponto de Amostragem	Número médio de indivíduos imobilizados (concentração 100%)							
	15-Set	19-Set	26-Set	29-Set	03-Out	06-Out	07 a 10-Out	10-Out
E.N.8	1	1	1,33	0,33	1	0,66	b	0
Rio da Costa	3,33	0	4,66	3,66	0	4,33	3,66	0
Efl.Eq	0	2,66	1	0	a	0	b	a
Efl.DS	4,33	4	1,33	0		0		

Nota: a – amostragem excepcionalmente não realizada; b – ponto não amostrado.

Em termos dos afluentes amostrados durante a 1ª Campanha, as amostras do Interceptor do Rio da Costa apresentaram maior potencial de efeitos tóxicos no meio receptor do que as amostras do emissário da E.N.8. Apesar de em três dos dias este ponto não ter apresentado qualquer potencial tóxico (zero organismos imobilizados), nos restantes dias a média de indivíduos imobilizados foi sempre superior a três (3), valor superior a metade da população de teste. Se estes afluentes fossem descarregados directamente no meio receptor (uma ribeira, por exemplo), a qualidade da água e a sobrevivência da população de *D. magna*, bem como de outros organismos que delas dependam, poderiam ser seriamente comprometidas. No mesmo período, as amostras do Efluente da Equalização apresentaram uma média de indivíduos imobilizados sempre inferior a três (3), sendo que para três das amostras não se registaram indivíduos imobilizados. Este facto reforça o papel da Equalização na mitigação do potencial tóxico dos afluentes da ETAR; na eventualidade de ser necessário fazer um *by-pass* ao tratamento biológico, a equalização poderá assegurar um decréscimo de toxicidade suficiente para proteger a qualidade da água e a população de *D. magna* da Ribeira da Póvoa, adjacente à ETAR.

Relativamente ao Efluente da Decantação Secundária, constatou-se que duas das amostras apresentaram uma média de indivíduos imobilizados igual ou superior a quatro (4). O fenómeno de *pass-through* de poluentes resistentes à degradação pelo tratamento biológico, abordado no ponto 2, poderá ser a explicação para este facto. Isto mostra a importância do pré-tratamento de efluentes por parte das indústrias, pois mesmo depois

de passar por uma ETAR, diversos poluentes resistentes são descarregados nos meios receptores e constituem uma ameaça à qualidade das águas e à sobrevivência dos organismos que nelas habitam.

Importante de notar é que para todas as amostras brutas que apresentaram indivíduos imobilizados, constatou-se que uma diluição de apenas 25% (concentração 75%) se revelou suficiente para diminuir bastante a toxicidade.

5. Previsão da toxicidade, persistência e bioacumulação de compostos através de Modelos

A modelação do potencial tóxico, de persistência e de bioacumulação é já uma importante ferramenta de apoio à tomada de decisão, no que diz respeito a químicos para os quais não existem estudos nestes campos. Em termos práticos, esta ferramenta pode apoiar decisões que concernem a produção e colocação no mercado de certos químicos e identificar oportunidades de prevenção da poluição relacionadas com a libertação de químicos no ambiente.

A modelação de químicos revela-se também interessante para as entidades gestoras de sistemas de tratamento de águas residuais. Esses sistemas recebem muitas vezes efluentes industriais que podem conter compostos de difícil degradação e com um grande potencial tóxico para os microrganismos do tratamento. Através dos efluentes das estações de tratamento, tais compostos podem ainda apresentar um potencial tóxico significativo para os organismos dos meios receptores, sofrer bioacumulação e persistir durante longos períodos de tempo, não só nos organismos como no ambiente abiótico. Assim, a modelação de compostos possibilita a aproximação e o diálogo entre as entidades gestoras das ETAR e os industriais, para um trabalho conjunto de identificação de oportunidades de melhoria de processos e prevenção da poluição.

A ETAR de Frielas possui uma envolvente industrial muito significativa e os seus afluentes contemplam uma grande diversidade de compostos químicos. Apesar de a descarga de águas residuais industriais no sistema público de drenagem se encontrar definida em regulamento próprio (RDARI), que fixa as restrições de descarga de substâncias em razão da sua toxicidade, persistência e bioacumulação, o carácter familiar de muitas das indústrias e serviços abrangidos pela ETAR coloca em causa o real cumprimento do disposto nesse Regulamento. As Campanhas de amostragem de

afluentes contemplaram por isso a análise qualitativa de compostos orgânicos, para identificar não só compostos tóxicos para o sistema de tratamento, mas também compostos passíveis de exercer efeitos tóxicos e que possam persistir e bioacumular no meio receptor. Os compostos que resultaram da análise qualitativa foram então modelados em dois programas – PBT Profiler e ECOSAR – que estimam o potencial tóxico, de persistência e de bioacumulação, tendo sido identificados dezassete compostos com potencial tóxico e/ou de persistência no ambiente. A **Tabela 5.5** apresenta os valores de toxicidade crónica estimados em cada modelo para os compostos identificados, bem como a ocorrência, persistência e potencial de lixiviação no solo de cada composto.

Tendo como referência os valores de toxicidade crónica para peixes, os organismos pertencentes ao mais elevado nível trófico considerado em ambos os modelos, foram identificados quatro (4) compostos com toxicidade elevada (dos quais um (1) muito persistente e três (3) não persistentes) e onze (11) compostos com toxicidade moderada (dos quais quatro (4) persistentes e sete (7) não persistentes). Dois (2) dos compostos foram estimados como não tóxicos mas persistentes. Três (3) dos dezassete compostos ocorrem predominantemente na água, enquanto os restantes ocorrem predominantemente no solo e secundariamente na água e/ou sedimento. Para todos os compostos modelados, foi estimado que nenhum possui potencial para bioacumulação ao longo da cadeia alimentar. Analisados em conjunto, estes factos levantam preocupações em termos da qualidade do meio receptor do efluente da ETAR. Apesar da descarga destes (e de muitíssimos outros) compostos na ETAR de Frielas ser realizada continuamente e ao longo de um grande período de tempo – facto que possibilita a aclimação do sistema à presença dos compostos -, a natureza daqueles torna-os pouco ou nada biodegradáveis e susceptíveis de sofrerem uma passagem praticamente incólume ao longo do sistema de tratamento. Assim, muitos destes compostos, possivelmente a grande maioria, acabam por ser descarregados com o efluente da estação na ribeira adjacente, representando uma ameaça à sua qualidade e às formas de vida que nela habitam, mesmo que nenhum dos compostos tenha apresentado potencial para bioacumulação. A ocorrência destes compostos na água, em predominância ou de forma secundária, em conjunto com a persistência de muitos deles, é motivo de duas preocupações. Por um lado, podem migrar para e contaminar outros corpos de águas superficiais; por outro, podem contaminar solos, pois a água da ribeira é utilizada para irrigação de campos agrícolas próximos. Neste segundo caso, muitos

dos compostos identificados podem ainda atingir águas subterrâneas, pois possuem potencial de lixiviação no solo. Apesar de, entre os compostos modelados, apenas um ter revelado potencial para causar danos na saúde humana (2-etil-oxirano), a junção de tal variedade de compostos orgânicos em corpos de água que poderão ser utilizados para rega de colheitas e mesmo para consumo levanta sérias questões em termos de toxicidade a longo prazo. Ainda que apenas a quantificação de todas essas contribuições permita efectuar juízos sobre o real impacto da descarga de tal variedade de compostos no meio receptor do efluente da ETAR, os resultados da modelação para os compostos identificados permitem alertar para as possíveis consequências da ocorrência destes compostos nas ETAR e nos meios receptores e para a necessidade de diálogo com os industriais, de forma a implementar as melhores tecnologias disponíveis no tratamento de efluentes (ou melhorar as existentes) e evitar a libertação deste tipo de compostos no ambiente. Os modelos QSAR devem também evoluir em dois sentidos: por um lado, incluir o nível trófico das bactérias, o que possibilitará a sua aplicação concreta aos sistemas de tratamento de águas residuais e a previsão dos efeitos de químicos nas populações de microrganismos dos reactores biológicos; por outro, permitir a simulação dos efeitos conjuntos de vários compostos (não só orgânicos). Alguns autores [27] [28] estudaram já esta possibilidade, contudo as ferramentas disponibilizadas para o grande público (modelos da EPA) ainda não permitem obter essa estimativa.

Tabela 5. 5 - Modelação de compostos orgânicos identificados nos afluentes da ETAR de Frielas.

Composto	ChV (PBT Profiler)	ChV (ECOSAR)	Ocorrência predominante	Ocorrência secundária	Persistente	Persistência Global (dias)	Potencial de lixiviação no solo
2-etil-oxirano	0,014	Peixe 0,014	Água	Solo	Não	18	Sim
		<i>Daphnia</i> 10,253					
		Alga verde 68,995					
1,3,5-triazina-1,3,5- triciclohexilhexahidro	0,032	Peixe 0,032	Solo	Sedimento e água	Muito	190	Não
		<i>Daphnia</i> 0,022					
		Alga verde 0,051					
N-etilideno	0,043	Peixe 0,043	Água	Solo	Não	5,8	Sim
		<i>Daphnia</i> 0,351					
		Alga verde -					
<i>p</i> -toluidina	0,087	Peixe 0,087	Solo	Água	Não	19	Sim
		<i>Daphnia</i> 0,021					
		Alga verde 3,450					
pentano ciclopropil	0,15	Peixe 0,152	Água	Sedimento e solo	Não	7,9	Não
		<i>Daphnia</i> 0,157					
		Alga verde 0,617					
1,3,5-trimetil benzeno	0,39	Peixe 0,392	Solo	Água	Sim	13	Sim
		<i>Daphnia</i> 0,364					
		Alga verde 1,174					
<i>m</i> -toluidina	0,47	Peixe 0,469	Solo	Água	Sim	43	Sim
		<i>Daphnia</i> 0,442					
		Alga verde 1,467					

Composto	ChV (PBT Profiler)	ChV (ECOSAR)	Ocorrência predominante	Ocorrência secundária	Persistente	Persistência Global (dias)	Potencial de lixiviação no solo
3-buteno-2-diol	0,55	Peixe 0,546	Solo	Água	Não	12	Sim
		<i>Daphnia</i> 0,053					
		Alga verde 26,426					
dietilamina	1	Peixe 1,041	Solo	Água	Não	15	Sim
		<i>Daphnia</i> 0,011					
		Alga verde 0,835					
gama- clorobutirofenona	1,1	Peixe 1,148	Solo	Água	Sim	54	Sim
		<i>Daphnia</i> 0,983					
		Alga verde 2,736					
cicloheptano carbonitrilo	3	Peixe 2,964	Solo	Água	Não	20	Sim
		<i>Daphnia</i> 2,155					
		Alga verde 4,426					
2-butoxietil acetato	3,8	Peixe 3,810	Solo	Água	Não	12	Sim
		<i>Daphnia</i> 58,548					
		Alga verde 8,133					
N,N,N',N'-tetrametil- ureia	4,9	Peixe 16,519	Solo	Água	Não	29	Sim
		<i>Daphnia</i> 201,630					
		Alga verde 0,031					
N,N,N'-trimetil-1,2- etanodiamina	7,7	Peixe 7,735	Solo	Água	Sim	52	Sim
		<i>Daphnia</i> 0,021					
		Alga verde 4,918					

Composto	ChV (PBT Profiler)	ChV (ECOSAR)		Ocorrência predominante	Ocorrência secundária	Persistente	Persistência Global (dias)	Potencial de lixiviação no solo
piperazina	9,9	Peixe	9,933	Solo	Água	Não	27	Sim
		<i>Daphnia</i>	0,019					
		Alga verde	5,956					
3-(4-morfolina)- propionitrilo	17	Peixe	16,942	Solo	Água	Sim	65	Sim
		<i>Daphnia</i>	0,031					
		Alga verde	10,093					
2-nitro-piridina	150	Peixe	148,150	Solo	Água	Sim	66	Não
		<i>Daphnia</i>	68,857					
		Alga verde	56,851					

Capítulo 6

Conclusões

Os testes de toxicidade revelaram ser um complemento importante à determinação habitual dos parâmetros físico-químicos relevantes para o sistema de tratamento. O teste comercial PolyTox[®] mostrou ser uma ferramenta útil na identificação e comparação do potencial tóxico de afluentes ao sistema de tratamento da ETAR. Ficou demonstrado que, para os respectivos períodos de amostragem, os afluentes urbanos do Emissário da E.N.8 e do Interceptor do Rio da Costa apresentaram um maior potencial para provocar efeitos tóxicos na população microbiana do sistema de tratamento biológico do que os afluentes provenientes das indústrias química e alimentar visadas. Mostrou-se também que a toxicidade de amostras nem sempre pode ser depreendida *a priori* através da determinação dos parâmetros físico-químicos, nomeadamente CQO, e organoléticos. Os resultados mostraram valores de CQO mais elevados e coloração e odor mais intensos para as amostras de afluentes industriais, contudo estes apresentaram menor toxicidade que os afluentes urbanos. Ainda, o tanque de equalização revelou ter capacidade de minimizar a toxicidade global do afluente ao tratamento biológico, potenciando a sua aclimação e protecção.

A evolução da toxicidade acompanhou, de uma maneira geral, a variação da qualidade do efluente final. A tendência da qualidade do efluente foi de melhoria durante a primeira campanha e de decréscimo durante a segunda campanha. Com um valor de idade de lamas igual nos dois períodos, a explicação para esse decréscimo assenta em fenómenos que provocam a perda de aclimação da população de microrganismos do processo de lamas activadas.

A avaliação da toxicidade de misturas de três compostos químicos de referência, representativos das respectivas classes (orgânicos, metais e detergentes), permitiu constatar a existência de efeitos antagonistas para todas as misturas testadas. Este facto mostra que a interacção entre compostos numa água residual pode levar à diminuição da toxicidade global e possibilita a protecção dos sistemas de tratamento.

Nos bioensaios com *D. magna* realizados sobre os afluentes amostrados durante a primeira campanha, as amostras do Interceptor do Rio da Costa apresentaram maior potencial de efeitos tóxicos no meio receptor do que as amostras do Emissário da E.N.8,

com uma média de indivíduos imobilizados superior a três (3) em cinco dos dias (teste com amostra bruta). Estes resultados mostram que uma eventual descarga destes afluentes directamente no meio receptor pode comprometer a qualidade da água e a sobrevivência das populações de *D. magna* e de outros organismos que delas dependam. Duas das amostras do Efluente da Decantação Secundária apresentaram uma média de indivíduos imobilizados igual ou superior a quatro (4), mostrando a importância do pré-tratamento de efluentes por parte das indústrias, para evitar a descarga de poluentes resistentes no efluente final da ETAR e proteger a qualidade das águas e os organismos que nelas habitam. Constatou-se ainda que uma diluição de apenas 25% das amostras brutas para as quais existiu imobilização dos organismos de teste se revelou suficiente para diminuir bastante a toxicidade.

A análise qualitativa de amostras das duas campanhas revelou a presença de diversos compostos orgânicos, amplamente ligados a atividades industriais. A modelação QSAR permitiu identificar dezassete compostos com potencial tóxico e/ou de persistência no meio ambiente receptor a jusante da ETAR. Os modelos QSAR devem no entanto evoluir no sentido de incluir o nível trófico das bactérias e de ser possível modelar os efeitos conjuntos de compostos, para que seja possível prever os efeitos de químicos nas populações dos sistemas de tratamento de águas residuais.

Os dados adquiridos neste Estudo constituem um contributo importante para os sistemas de colecta e tratamento de águas residuais municipais, podendo apoiar a tomada de decisão ao nível das entidades gestoras e da envolvente urbano-industrial no que concerne à protecção desses sistemas e dos meios hídricos receptores.

Capítulo 7

Proposta de trabalhos futuros

Representando este trabalho uma primeira abordagem mais sistemática à toxicidade de afluentes e efluentes de uma ETAR e às suas consequências nos sistemas de tratamento e nos meios receptores, é de grande interesse apresentar quais deverão ser os próximos passos na identificação e quantificação de afluentes potencialmente tóxicos e dos efeitos que podem representar.

- Para toda a rede de drenagem, é importante a realização de um inventário de todos os utentes industriais/serviços ambientalmente relevantes, independentemente da sua dimensão. Como realçado durante o trabalho, os afluentes urbanos, com forte contribuição de águas residuais de indústria/serviços de pequena dimensão, revelaram-se mais tóxicos que os afluentes de indústrias de maior dimensão e notoriedade. A inventariação dessas contribuições será útil em futuras campanhas para colocar um “rosto” nas fontes potencialmente mais problemáticas e para solicitação de uma fiscalização mais eficaz por parte das entidades competentes, no caso de incumprimentos.

- Em termos da amostragem, interessará alargar a malha e abranger outros Interceptores/Emissários em futuros estudos, para identificar outras possíveis fontes de toxicidade para o tratamento. As áreas a visar incluem o Parque Industrial de Frielas e o Parque Industrial de Famões, cujas características e possíveis efeitos dos efluentes descarregados são ainda desconhecidos.

- Em termos da abordagem ao potencial tóxico dos afluentes, esta deverá ter duas fases. Numa primeira fase, deve seguir-se a lógica adoptada para os afluentes urbanos amostrados na 1ª Campanha, realizando a avaliação do potencial tóxico dos afluentes dos vários Interceptores e Emissários/Colectores na sua chegada à ETAR ou nos pontos de ligação a outros interceptores, respectivamente. Numa segunda fase, deve trabalhar-se no sentido de apertar a malha e realizar amostragens em pontos potencialmente problemáticos, sejam pontos de junção de afluentes ou caixas de ligação à rede de indústrias particulares. Desta forma será possível identificar as zonas ou pontos/indústrias que poderão ser de facto fontes significativas de toxicidade. Esta avaliação poderá ser realizada recorrendo ao teste PolyTox[®], uma vez que este

representa um teste *standard* e rápido de avaliação do potencial tóxico de águas residuais, apesar de não proporcionar a real resposta dos microrganismos do sistema de tratamento. Será interessante estudar a possibilidade de se desenvolver uma solução semelhante ao teste PolyTox[®], mas que possa ser implementada na própria rede de drenagem e que seja capaz de fornecer uma medida contínua e *online* do potencial tóxico dos afluentes descarregados.

- Em termos dos reais efeitos de afluentes tóxicos na população do sistema de tratamento poderá ser adoptado outro teste de toxicidade, nomeadamente o Strathtox[®]. Este é também um teste respirométrico que utiliza a lama biológica da ETAR para avaliar os reais efeitos tóxicos de águas residuais na sua população. O teste tem contudo algumas limitações, nomeadamente em termos da utilização da lama biológica (que tem de ser utilizada quase imediatamente após a sua recolha), da resposta dessa lama às amostras de águas residuais (que apenas tem em conta a qualidade da lama biológica na altura em que é recolhida) e da duração dos ensaios. À semelhança do que foi feito neste estudo, poderá ser realizado o cruzamento de dados dos parâmetros físico-químicos e de controlo habitualmente determinados pela Unidade de Laboratório e pelos Operadores da ETAR com os resultados dos testes de toxicidade do Strathtox[®].

- Os bioensaio *D. magna* poderão também ser realizados periodicamente para averiguar a evolução da toxicidade do efluente tratado da ETAR, numa perspectiva de acompanhamento da qualidade do meio receptor a jusante.

- Estas propostas deverão ser incluídas num Estudo Económico, de forma a otimizar todos os recursos e meios afectos.

Bibliografia

- [1] THOMPSON, K. C.; WADHIA, K.; LOIBNER, A. P. – *Environmental Toxicity Testing*. Blackwell Publishing Ltd., 2005.
- [2] ROBINSON, L.; THORN, I. – *Toxicology and Ecotoxicology in Chemical Safety Assessment*. Blackwell Publishing Ltd., 2005.
- [3] WALKER, C.H.; HOPKIN, S.P.; SIBLY, R.M.; PEAKALL, D.B. – *Principles of Ecotoxicology*, second edition. Taylor & Francis, Ltd., 2001.
- [4] HODGSON, E. – *A Textbook of Modern Toxicology, third edition*. John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [5] SHAW, I. C.; CHADWICK, J. – *Principles of Environmental Toxicology*. Taylor & Francis, Ltd., 1998.
- [6] HUGHES, W. W. – *Essentials of Environmental Toxicology*. Taylor & Francis, Ltd., 2005.
- [7] WRIGHT, D. A.; WELBOURN, P. – *Environmental Toxicology*. Cambridge University Press, 2002.
- [8] <http://fish.dnr.cornell.edu>, consultado a 01/06/12
- [9] <http://micro.sci-toys.com>, consultado a 01/06/12
- [10] <http://leblogdepureocean.typepad.fr>, consultado a 01/06/12
- [11] GRADY Jr., C.P.; DAIGGER, G.T.; LIM, H.C. – *Biological Wastewater Treatment*, second edition. Marcel Dekker, Inc., 1999.
- [12] SPELLMAN, F.R. – *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations*. CRC Press, 2003.
- [13] TCHOBANOGLIOUS, G. – *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse*, third edition. Metcalf & Eddy, Inc., 1991.
- [14] GERARDI, M.H. – *Wastewater Bacteria*. Nova Jérĩa (EUA), John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [15] Ministério do Ambiente – Decreto-Lei n.º 152/97, de 19 de Junho. Diário da República, n.º 139, I Série-A, pp. 2959-2966.
- [16] Ministério do Ambiente – Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto. Diário da República, n.º 176, I Série-A, pp. 3676-3722.

- [17] Administração da Região Hidrográfica do Tejo, I. P. – Licença de Descarga para a ETAR de Frielas, 2010.
- [18] SMAS LOURES – Regulamento de Descarga de Águas Residuais Industriais. Serviços Municipalizados de Loures, 2005.
- [19] HARRISON, R.M. – *Pollution – Causes, Effects and Control*, fourth edition. The Royal Society of Chemistry, 2001.
- [20] REN, S. – “Assessing wastewater toxicity to activated sludge: recent research and developments”, em *Environment International*, Elsevier Science Ltd., 2004, pp. 1151-1164.
- [21] <http://www.simtejo.pt>, consultado a 20/09/2011
- [22] SimTejo – Manual de Funcionamento do Subsistema de Frielas. 2006.
- [23] <http://codigopostal.ciberforma.pt>, consultado a 20/09/2011
- [24] <http://www.cm-odivelas.pt>, consultado a 20/09/2011
- [25] <http://www.cm-loures.pt>, consultado a 20/09/2011
- [26] INTERLAB – *PolyTox® Rapid Toxicity Test Application Procedure and Case-studies*. The Woodlands, Texas, 2009.
- [27] PRAKASH, J.; NIRMALAKHANDAN, N. – “Toxicity of binary mixtures of organic chemicals to microorganisms”. *Wat. Res.*, Elsevier Science Ltd, 1996, Vol. 30, No. 6, pp. 1459-1463.
- [28] XU, S; NIRMALAKHANDAN, N. – “Use of QSAR models in predicting joint effects in multi-component mixtures of organic chemicals”. *Wat. Res.*, Elsevier Science Ltd, 1998, Vol. 32, No. 8, pp. 2391-2399.
- [29a] MENDONÇA, E.; PICADO, A.; PAIXÃO, S.; SILVA, L.; CUNHA, M.; LEITÃO, S.; MOURA, I.; CORTEZ, C.; BRITO, F. – “Ecotoxicity tests in the environmental analysis of wastewater treatment plants: Case study in Portugal”, em *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier Science Ltd, 2009, pp. 665-670.
- [29b] PICADO, A.; MENDONÇA, E.; SILVA, L.; PAIXÃO, S.; BRITO, F.; CUNHA, M.; LEITÃO, S.; MOURA, I.; HERNAN, R. – “Ecotoxicological Assessment of Industrial Wastewaters in Trancão River Basin (Portugal)”, Wiley Periodicals, Inc., 2008.
- [30] <http://www.cimar.org>, consultado a 25/09/2011

- [31] ISO/TC 147; SC 5 – ISO 6341, Water quality – Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (*Cladocera*, *Crustacea*) – Acute toxicity test, third edition. 1996.
- [32] <http://www.microbiotests.be>, consultado a 01/09/2011
- [33] <http://www.epa.gov>, consultado a 30/09/2011
- [34] <http://www.pbtprofiler.net>, consultado a 30/09/2011
- [35] ELNABARAWY, M. T.; ROBIDEAU, R. R.; BEACH, S. A. – “*Comparison of Three Rapid Toxicity Test Procedures: Microtox[®], PolyTox[®], and Activated Sludge Respiration Inhibition*”, em *Toxicity Assessment: An International Journal*, Vol. 3, John Wiley & Sons, Inc., 1988, pp. 361-370.
- [36] Water Environment Federation – *Industrial Wastewater Management, Treatment, and Disposal*, third edition. WEF Press, 2008

Anexos

A1. Subclasses de poluentes ambientais

Seguidamente é feita uma exposição das características e ocorrência ambiental das diversas subclasses das classes de poluentes apresentadas no **Capítulo 1**.

Hidrocarbonetos

Estes compostos são formados apenas por átomos de carbono e hidrogénio. Alguns hidrocarbonetos de baixo peso molecular (metano, etano e etileno) existem como gases à temperatura e pressão normais. Contudo, a maioria dos hidrocarbonetos são líquidos ou sólidos. Estes compostos possuem baixa polaridade e, consequentemente, baixa solubilidade em água, mas são muito solúveis em lípidos e na maior parte dos solventes orgânicos, exceptuando solventes orgânicos polares. Os hidrocarbonetos são divisíveis em duas classes: i) alcanos, alcenos e alcinos e ii) aromáticos. A característica distintiva dos hidrocarbonetos aromáticos é a presença de um ou mais anéis benzénicos (estruturas de carbono com seis átomos insaturados, em que nem todos os electrões de valência dos carbonos estão tomados por ligações a átomos de hidrogénio) na sua molécula. Os electrões deslocalizados dos anéis benzénicos podem mover-se livremente por todo o sistema do anel e não se mantêm na vizinhança imediata de apenas um dos átomos. Os restantes hidrocarbonetos variam muito em tamanho molecular e podem estar completamente saturados ou insaturados. As maiores fontes de hidrocarbonetos são depósitos de petróleo e gás natural nas camadas superiores da crosta terrestre, combustíveis fósseis que se originaram a partir dos restos de plantas e animais de tempos geológicos primordiais. Apesar de nestes depósitos predominarem hidrocarbonetos não aromáticos, o crude contém também quantidades significativas de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH). As maiores fontes de poluição por hidrocarbonetos são eventos em que ocorre o derrame e/ou a queima de combustíveis fósseis [3].

Hidrocarbonetos halogenados

Os hidrocarbonetos halogenados são quase exclusivamente substâncias antropogénicas. Nesta categoria existem muitos produtos e substâncias importantes para

uso industrial e tecnológico, mas também diferentes tipos de pesticidas e até mesmo algumas drogas. Os hidrocarbonetos podem ser alifáticos, cíclicos, aromáticos ou uma forma combinada destas, com grupos halogéneos de cloro, bromo e flúor. O hidrocarboneto dá à substância características lipofílicas para absorção e o grupo halogenado contribui para as propriedades de persistência, bioacumulação e biomagnificação ao dificultar o metabolismo e transformação biológica da substância a um derivado mais hidrofílico, o que dificulta em muito a excreção ou eliminação. Estas propriedades e processos serão discutidos em pormenor numa secção posterior deste capítulo. Diversos tipos de hidrocarbonetos halogenados, produzidos de forma não intencional como contaminantes na combustão e em certos processos industriais, são muito tóxicos e, por isso, constituem uma importante fonte de poluição ambiental. Muitos halogenados exercem toxicidade na sua forma nativa, enquanto outros são mais tóxicos e exercem efeitos a partir de intermediários e metabolitos formados na transformação biológica. Os intermediários ou subprodutos formados podem ser diferentes tipos de macromoléculas muito reactivas, como radicais livres de carbono, oxigénio e cloro e radicais orgânicos como o CH_3^+ , assim como substâncias como peróxido de hidrogénio, epóxidos e outros compostos electrofílicos que resultam do metabolismo oxidativo e danificam os tecidos [1].

Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH's)

Os PAH's são constituintes naturais do petróleo e do carvão, sendo principalmente formados e libertados em processos de combustão incompleta (por exemplo, pirólise) desses combustíveis fósseis. A sua produção encontra-se assim intimamente ligada à produção de energia, às actividades industriais e aos transportes, resultando ainda de conservantes de madeira feitos a partir de alcatrão, de produtos como pneus de automóveis e do simples acto de fumar. A ocorrência de PAH's é generalizada, apesar de estar mais ou menos concentrada em locais associados a actividades antropogénicas. Os PAH's são também formados em processos naturais de combustão, como fogos florestais e actividade vulcânica, e são ainda constituintes naturais do crude e do carvão. Contudo, as fontes de PAH's que provocam danos ambientais são quase exclusivamente antropogénicas. Os PAH's são compostos por carbono e hidrogénio e diferentes substâncias substituintes podem associar-se a este grupo de poluentes. A estrutura aromática e a ausência de grupos polares conferem às moléculas um carácter lipofílico e

uma propensão à biotransformação ou à degradação. Para muitos PAH's a biodisponibilidade é elevada e bioacumulam até certo grau nos organismos vivos. Em organismos de níveis mais elevados, com um metabolismo xenobiótico bem desenvolvido, são por norma facilmente metabolizados e eliminados. Em ambientes abióticos, especialmente em condições anóxicas, muitas destas substâncias exibem uma pronunciada persistência com longos tempos de meia-vida, levando a uma pesada acumulação em sedimentos e no solo. Cada uma das inúmeras substâncias do grupo dos PAH's expressa a sua toxicidade. A exposição a PAH's dá origem a um panorama de diferentes efeitos tóxicos exercidos através de diferentes mecanismos, sendo um dos mais preocupantes a imunotoxicidade, que resulta numa sensibilidade aumentada em bactérias e vírus [1] [3].

Bifenis policlorados (PCB's)

Os PCB's são substâncias que foram produzidas e utilizadas para diferentes propósitos técnicos e aplicações a partir do final da década de 1920. As moléculas consistem num “esqueleto” bifenil com um grau variável de átomos de cloro que ocupam diferentes posições, existindo ao todo 209 diferentes formas possíveis ou congéneres. Os produtos comerciais, constituídos por cerca de 120 congéneres, são na realidade misturas de compostos congéneres e possuem diferentes propriedades consoante a utilização pretendida. De uma forma geral, os PCB's são líquidos viscosos de baixa volatilidade, têm baixa solubilidade em água e elevada solubilidade em lípidos e solventes orgânicos de baixa polaridade, são estáveis e não reactivos, variando estas propriedades com o grau de cloração. Marcas conhecidas incluem o Arochlor 1254 e o Clophen A 50, em que os últimos dois dígitos indicam um conteúdo em cloro de 54% e 50% (em peso), respectivamente. Quanto maior o conteúdo em cloro, maior é a quantidade relativa de congéneres altamente clorados e bioresistentes na mistura. Aplicações importantes de misturas de PCB's incluíam fluidos hidráulicos, fluidos dieléctricos de isolamento em transformadores e condensadores, plastificantes em plásticos, tintas de exterior e de impressão e diferentes produtos de selagem e construção. As maiores fontes de poluição foram e continuam a ser os resíduos de produção ou a deposição imprópria destes fluidos. Os PCB's estão também sujeitos à distribuição aérea a longas distâncias, tendo até à data contaminado a biosfera ao nível global. Os PCB's podem ocorrer no ambiente como uma mistura de congéneres e cada

um deles exerce uma toxicidade específica, exercendo alguns efeitos exclusivos. A toxicidade aguda exercida por estes compostos é geralmente baixa. A primeira detecção de PCB's como contaminantes ambientais foi realizada em focas e gaivotas do Mar Báltico na década de 1960. A exposição a PCB's pode resultar em efeitos anti-estrogénicos ou estrogénicos, efeitos na hormona da tiróide (tiroxina) e efeitos imunossupressores. A um nível integrado, os PCB's podem causar perturbações na reprodução. Os PCB's são também muito eficientemente bioacumulados e biomagnificados em redes alimentares, podendo resultar em concentrações muito elevadas nos tecidos adiposos dos predadores de topo, especialmente em redes alimentares aquáticas. Em particular, os congéneres com mais de cinco átomos de cloro são muito persistentes, com um metabolismo muito lento ou praticamente inexistente. A única maneira efectiva dos organismos excretarem estes PCB's mais pesados é através de secreções ricas em lípidos, como o leite de mamíferos ou a gema dos ovos, o que pode resultar numa grave exposição dos embriões e das crias das gerações seguintes a estes poluentes. Por estas razões, foram tomadas diversas medidas, como a proibição ou a restrição severa do uso de PCB's e a realização de acções de remediação em muitos países. Apesar da situação ecológica ter melhorado consideravelmente, o problema da contaminação ambiental por PCB's vai persistir futuramente devido às enormes quantidades descarregadas nos sistemas e à mobilidade global e elevada persistência destes compostos, especialmente daqueles congéneres mais clorados [1] [3].

Dibenzodioxinas e dibenzofuranos policlorados (PCDD's e PCDF's)

As PCDD's e os PCDF's são compostos produzidos de forma não intencional e sem fim comercial. Ocorrem como subprodutos indesejados da produção de herbicidas e fungicidas clorados e de processos de combustão, principalmente em fundições metalúrgicas e na combustão de substâncias orgânicas cloradas (PCB's) e de resíduos industriais e domésticos. O membro mais conhecido do grupo das PCDD's é a 2,3,7,8-TCDD. Em termos de estrutura, estas moléculas são planas e formadas pela ligação entre dois anéis benzénicos por duas pontes de oxigénio, com várias substituições de cloro nas posições disponíveis nos anéis, originando 75 congéneres possíveis. As PCDD's são compostos quimicamente estáveis com solubilidades em água muito baixas e solubilidades limitadas na maioria dos solventes orgânicos, apesar do seu carácter lipofílico. São ainda persistentes e eficazmente bioacumuladas e biomagnificadas. Os

PCDF's são compostos similares às PDDD's, tanto em estrutura com em origem. Também neste grupo existem muitos congêneres e os compostos surgem como subprodutos indesejados da síntese de outras substâncias. As PCDD's e os PCDF's são poluentes ambientais muito perigosos, exercendo efeitos tóxicos em níveis inferiores aos microgramas. Resíduos de PCDD's foram detectados vastamente no ambiente, principalmente no meio aquático, apesar de em concentrações baixas em peixes e aves piscívoras. A TCDD é uma das mais tóxicas substâncias sintéticas e um comprovado carcinogénico em ratos e ratazanas de laboratório, sendo o fígado o principal alvo. Este químico mostrou também a capacidade de alterar o sistema imunitário e aumentar a susceptibilidade dos animais expostos. Torna-se então indispensável tomar acções de remediação e diminuição da produção destas substâncias, através de métodos de combustão mais adequados, da produção e utilização controladas de produtos clorados e da deposição correcta e cuidada de resíduos clorados [1] [3].

Retardantes de chama polibromados (PBFR's)

Estes compostos são muito utilizados na sociedade moderna como aditivos em diversos produtos, como computadores e outros equipamentos electrónicos, mobiliário, automóveis e materiais de construção e selagem. As misturas de PBFR's apresentam semelhanças gerais com as misturas de PCB's e são lipofílicas, estáveis e não reactivas. Alguns congêneres são muito persistentes em organismos vivos, têm longos tempos de meia-vida biológica e são caracterizados por elevados factores de biodisponibilidade e bioconcentração. A produção, uso e distribuição deste grupo de substâncias, assim como os níveis na biota (incluindo o Homem), aumentaram exponencialmente nas últimas décadas e diferentes classes de PBFR's, assim como de muitos metabolitos, estão hoje globalmente distribuídos no ambiente. Actualmente, os produtos mais importantes e que se encontram acumulados nos sistemas abióticos e bióticos, incluindo o Homem, são os difeniléteres polibromados (PBDE's), os bifenis polibromados (PBB's), o tetrabromobisfenol A (TBBPA), o pentabromofenol (PBP) e o 2,4,6-tribromofenol (TBP). Destes, o TBBPA é o PBFR mais produzido mas é também o menos acumulado na biota. A substância existe em níveis elevados em sedimentos e em lamas de águas residuais, mas é facilmente metabolizada e excretada e não sofre biomagnificação em animais. Do ponto de vista ecotoxicológico, os PBFR's mais importantes parecem ser os PBDE's. Tal como os PCB's, estas substâncias ocorrem

teoricamente como 209 possíveis congêneres com diferentes propriedades toxicológicas. A toxicologia do grupo dos PBFR's é em muitos aspectos semelhante à dos PCB's e das dioxinas. Os PBFR's expressam um panorama de efeitos, incluindo baixa toxicidade aguda, interferência com funções tiroideais e receptores e perturbações no desenvolvimento neurológico de fetos. Numa perspectiva de futuro, os PBFR's representam uma grande ameaça para o meio ambiente ao serem produzidos, utilizados e distribuídos em grandes quantidades. Várias acções estão já a ser tomadas em várias partes do mundo para limitar o uso de alguns dos produtos mais perigosos, mas o problema continuará a persistir por um longo período de tempo, tendo em conta a enorme quantidade destas substâncias já presentes na sociedade e no ambiente e a produção contínua que se aproxima dos níveis totais de PCB's produzidos e libertados [1] [3].

Pesticidas

Mesmo antes de serem denominados pesticidas, alguns químicos eram já usados há séculos para matar e controlar pragas. Os chineses usavam arsénio para controlar insectos, os Romanos usavam sal comum para controlar ervas daninhas e enxofre para controlar insectos. No século XIX, foram descobertas as propriedades insecticidas da piretrina, um extracto de crisântemo. As raízes de algumas espécies de planta de Derris eram utilizadas pelos chineses e por nativos da América do Sul como veneno contra peixes. Os compostos que são actualmente identificados como insecticidas apenas surgiram no século XX. Os óleos de petróleo, destilados dos óleos minerais do crude, foram introduzidos nos anos 1920 para controlar cochonilhas e ácaros vermelhos. Na década de 1940 foram introduzidos os insecticidas organoclorados, como o DDT, e os herbicidas ácidos fenoxi, como o 2,4-D. Compostos naturais extraídos dos bolbos de *Urginea (Scilla) maritima* eram eficazes no controlo de roedores. Os herbicidas de triazinas, como a atrazina, introduzidos os finais dos anos 1950, dominaram o mercado mundial de herbicidas durante muitos anos. As piretrinas sintéticas, ou insecticidas piretróides, tornaram-se e continuam a ser muito usados globalmente devido à sua baixa toxicidade, melhorada persistência relativamente às piretrinas naturais e baixas taxas de aplicação necessárias. Novas famílias de fungicidas, herbicidas e insecticidas continuam a ser introduzidas nos mercados mundiais à medida que os compostos mais antigos perdem a sua popularidade devido à resistência desenvolvida pelos organismos alvo ou

aos seus efeitos adversos para a saúde. Idealmente, os pesticidas deveriam ser altamente selectivos, destruindo apenas os organismos alvo e deixando intactos os restantes. Contudo, a realidade é bem diferente. Ao considerar a utilização de pesticidas, devem ser pesados os benefícios contra os riscos para a saúde humana e para a qualidade ambiental. Um dos maiores riscos ambientais é a contaminação do ambiente, especialmente a translocação dentro do ambiente que provoque a entrada de pesticidas nas cadeias alimentares e nos sistemas naturais de água. Os factores a ser considerados a este respeito são a persistência no ambiente e o potencial de bioacumulação [4].

Insecticidas

Insecticidas botânicos (naturais)

Os extractos naturais de plantas foram utilizados durante séculos para controlar insectos. A nicotina, um alcalóide tóxico que ocorre em diversas plantas, foi primeiramente utilizado como insecticida em 1763. A piretrina, um composto presente nas flores de crisântemo *Pyrethrum cineræfolium*, é um dos mais antigos insecticidas utilizados pelos humanos e não considerado persistente, sendo a sua toxicidade para os mamíferos muito baixa [4].

Insecticidas organoclorados

Os insecticidas organoclorados foram introduzidos nas décadas de 1940 e 1950 e incluem insecticidas familiares como o 1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil) etano ou diclorodifeniltricloroetano – vulgarmente conhecido como DDT. Outros produtos incluem metoxiclor, clordano, heptacloro, aldrina, dieldrina, endrina, toxafeno, mirex e lindano. Características comuns a todos estes compostos são o facto de serem sólidos com pressões de vapor limitadas, a elevada lipoficidade e biodisponibilidade e a pronunciada persistência, tanto para as substâncias originais como para os seus metabolitos. Excepto a aldrina, todas as substâncias foram globalmente distribuídas como resultado da persistência, do transporte de longa distância e da deposição no solo em locais muito afastados da fonte de emissão. O DDT foi sintetizado em 1874 mas as suas propriedades insecticidas foram apenas descobertas em 1939, pelo cientista suíço Paul Mueller. Durante a II Guerra Mundial, os EUA utilizaram grandes quantidades de DDT para controlar vectores de doenças, como a malária e a tifo, aos quais as tropas americanas estavam expostas. Após a guerra, a utilização de DDT tornou-se

generalizada em vários pontos do mundo, não só em situações de saúde pública como também na agricultura/silvicultura e mesmo em uso doméstico. Nos produtos técnicos são formados e reconhecidos dois isómeros, p,p'-DDT e o,p'-DDT, que são metabolizados, respectivamente, a p,p'-DDE e o,p'-DDE. Destes metabolitos, o p,p'-DDE é muito estável e persistente, permanecendo no ambiente por longos períodos de tempo, e foi associado com o fenómeno de redução da espessura da casca de ovos de aves de rapina, responsável pelo declínio de várias espécies. A sua persistência, inicialmente considerada como um atributo desejável, tornou-se mais tarde uma preocupação pública. A publicação do livro *The Silent Spring* de Rachel Carson, em 1962, estimulou esta preocupação e levou eventualmente ao banimento, em 1972, do DDT e de outros insecticidas organoclorados nos EUA e, posteriormente, em diversos outros países. O DDT é ainda utilizado em áreas tropicais como uma arma eficaz no combate à malária, sendo por vezes detectadas novas emissões em diferentes partes do mundo. Níveis residuais de insecticidas organoclorados continuam a ser encontrados no ambiente e, apesar de as concentrações serem actualmente muito baixas e próximas do limite de detecção, continuam a existir. Outra classe de insecticidas halogenados de grande preocupação ambiental é a dos ciclodienos clorados, representados pela aldrina, a dieldrina e o heptacloro. Estas substâncias, caracterizadas pela sua elevada biodisponibilidade, persistência e toxicidade para vertebrados, e também os seus metabolitos, foram produzidas e dispersas durante a década de 1950. Destes, a aldrina é facilmente metabolizada a dieldrina e, assim, ocorre no meio ambiente na forma deste metabolito persistente que mostra sofrer uma grande biomagnificação. Apesar destes compostos terem sido banidos em várias partes do mundo e da sua utilização actual ser muito limitada, a discussão sobre os seus efeitos ecotoxicológicos presentes continua actual. Devido às suas propriedades e persistência, são ainda encontrados resíduos destes compostos em solos e/ou sedimentos anteriormente contaminados, que apenas desaparecerão lentamente ao longo das próximas décadas e que até lá podem entrar nas cadeias alimentares aquáticas e terrestres e atingir concentrações significativas em animais de níveis tróficos mais elevados. O estudo deste tipo de pesticidas foi realizado com considerável profundidade e detalhe, provavelmente mais do que para qualquer outro poluente orgânico, sendo bem conhecidos os seus efeitos e riscos ecológicos [1] [3].

Insecticidas organofosforados

Os pesticidas organofosforados são ésteres de ácido fosfórico ou ésteres de ácido tiofosfórico e estão entre os pesticidas mais utilizados para controlo de insectos. A maior parte dos insecticidas organofosforados são líquidos de carácter lipofílico e com alguma volatilidade, existindo alguns no estado sólido. São geralmente menos estáveis que os insecticidas organoclorados e são mais facilmente degradados por agentes químicos ou bioquímicos. São também mais polares e mais solúveis em água do que a maioria dos insecticidas organoclorados, com uma solubilidade em água apreciável e muito variável. Durante as décadas de 1930 e 1940, Gerhard Schrader e colegas começaram a investigar os compostos organofosforados, tendo percebido que estes compostos possuíam propriedades insecticidas. No final da II Guerra Mundial, tinham produzido muitos os insecticidas organofosforados utilizados ainda hoje, como o etil paratião. Estes compostos eram produzidos com dois fins distintos – como insecticidas e como agentes de guerra química (gás de nervos). O primeiro insecticida desta classe a ser utilizado globalmente foi o tetraetilpirofosfato (TEPP), aprovado na Alemanha em 1944 e comercializado como substituto da nicotina no controlo de pulgões. Devido à sua elevada toxicidade para os mamíferos e à rápida hidrólise na água, o TEPP foi substituído por outros insecticidas organofosforados. O paratião é também um insecticida muito utilizado devido à sua estabilidade em soluções aquosas e à sua vasta gama de actividade insecticida. Contudo, a sua elevada toxicidade para os mamíferos através de todas as vias de exposição levou ao desenvolvimento de compostos menos perigosos. O malatião, em particular, é mais selectivo pois é pouco tóxico para mamíferos, que possuem enzimas que hidrolisam e destoxificam rapidamente o composto. Os organofosforados são tóxicos pois inibem a enzima acetilcolinesterase. Esta inibição enzimática resulta na acumulação de acetilcolina nos tecidos nervosos e nos órgãos alvo, sendo o principal local de acção o sistema nervoso periférico. Além de efeitos agudos, alguns compostos mostraram provocar neurotoxicidade retardada. Hoje em dia, são requeridos testes de novos compostos organofosforados previamente à sua utilização como insecticidas. Os insecticidas organofosforados são relativamente não persistentes no ambiente, pelo que não representam um problema tão sério como os organoclorados como contaminantes do solo e da água e raramente entram na cadeia alimentar do Homem. Por serem ésteres, estes compostos são susceptíveis à hidrólise e os seus produtos de decomposição são geralmente não tóxicos. Em muitos países, os OP

são ainda aplicados em plantações sob diversas formulações (sprays, grânulos), no controlo de ectoparasitas e parasitas internos de animais de quinta e domésticos e no controlo de pragas de vertebrados e insectos vectores de doenças [3] [4].

Insecticidas carbamatos

Os insecticidas carbamatos são ésteres derivados do ácido carbâmico (H_2NCOOH) N-metil (ou ocasionalmente N,N-dimetil), desenvolvidos mais recentemente que os compostos organoclorados e organofosforados. São principalmente usados para controlo de pragas de insectos em plantações hortícolas e agrícolas, podendo ainda actuar como moluscicidas. Os carbamatos são frequentemente sólidos, mas apresentam-se por vezes como líquidos e possuem uma grande variabilidade na solubilidade em água. Tal como os insecticidas organofosforados, são rapidamente degradados por agentes químicos e bioquímicos e geralmente não apresentam problemas de persistência. Também como os OP's, o modo de acção dos carbamatos é a inibição da acetilcolinesterase, com a importante diferença de a inibição ser mais facilmente reversível do que nos OP's. A toxicidade do composto varia de acordo com o grupo fenol ou álcool. O carbaril, um insecticida de largo espectro, é um dos mais utilizados na agricultura e em jardins domésticos e é geralmente aplicado como pó. O carbaril não é considerado um composto persistente pois é rapidamente hidrolisado. Um exemplo de um carbamato extremamente tóxico é o aldicarb. As suas principais vias de entrada nos organismos são a oral e a dérmica. Este composto move-se rapidamente através dos perfis de solo e existem casos de contaminação de reservatórios de água subterrâneos [3] [4].

Insecticidas piretróides

Insecticidas de piretrina que ocorrem naturalmente, encontrados nas flores de *Chrysanthemum spp.*, providenciaram o modelo para o desenvolvimento de piretróides sintéticos, utilizados tanto em zonas agrícolas como em zonas urbanas e também no controlo de vectores de doenças. Os piretróides são ésteres formados entre um ácido orgânico e uma base orgânica, são sólidos com muito baixa solubilidade em água e actuam como neurotoxinas de uma maneira semelhante à do DDT. Estes compostos são geralmente mais química e bioquimicamente estáveis que as piretrinas naturais, sendo também mais persistentes. Apesar disto, são rapidamente biodegradáveis e não têm longos tempos biológicos de meia-vida. Podem no entanto ligar-se a partículas em solos

e sedimentos e mostrar alguma persistência nesses compartimentos. Existem duas grandes classes de piretróides, dependendo se a sua estrutura contém um anel ciclopropano ou se este anel não está presente na molécula. Estes insecticidas são geralmente aplicados em doses baixas e as principais preocupações ambientais estão relacionadas com a sua toxicidade para peixes e invertebrados não alvo, uma vez que possuem baixa toxicidade para os mamíferos [3] [4].

Novas classes de insecticidas

Existem novas classes de insecticidas que são aplicados em baixas doses e são extremamente eficazes, mas que são relativamente não tóxicos para os humanos. Estas classes incluem os fiproles e os cloronicotinóides [4].

Herbicidas

Os herbicidas controlam as ervas daninhas e são a classe mais utilizada de pesticidas. Ao inibirem enzimas produzidas apenas nas plantas, estes herbicidas têm baixa toxicidade para mamíferos, peixes, aves e insectos. O potencial de contaminação ambiental provém de famílias de herbicidas que são utilizados há muitos anos. Os herbicidas clorados fenoxi são derivados dos ácidos carboxílicos fenoxialcanos são mais importante grupo de herbicidas. Quando formulados como sais alcalinos possuem elevada solubilidade em água, já quando formulados como simples ésteres são lipofílicos e possuem baixa solubilidade em água. A maior parte dos herbicidas são rapidamente biodegradáveis e, por isso, não são muito persistentes nem bioacumulam nos organismos. Dois dos membros mais conhecidos, o 2,4-D e o 2,4,5-T, são utilizados para controlar plantas de folha larga e foram utilizados desde os anos 1940. Uma mistura de 2,4-D e de 2,4,5-T, conhecida como Agente Laranja, era utilizada pelo exército americano como desfolhante durante o conflito do Vietname, tendo surgido muita controvérsia quando foi levantada possibilidade de efeitos a longo prazo na saúde de pessoal militar. Contudo, o químico sobre o qual recaem as maiores preocupações toxicológicas foi identificado como um contaminante, a TCDD, formado durante o processo de produção e cujas especificidades foram mencionadas acima. Outra família de herbicidas, a das triazinas, continua a causar preocupação em especialistas do ambiente e da toxicologia devido à contaminação de fontes de água superficiais e subterrâneas para consumo humano. A atrazina foi já encontrada, juntamente com

outras duas triazinas (cianazina e simazina), em águas superficiais e subterrâneas em todo o mundo e em concentrações muito variáveis. As utilizações da cianazina foram proibidas em 2001 e não foi permitido qualquer uso após 2002. Apesar de relativamente não tóxicos, a maior preocupação com estes tipos de compostos relaciona-se com os seus efeitos carcinogénicos (a Agência de Protecção Ambiental dos EUA considera estas três triazinas possíveis carcinogénicos humanos). Novas famílias de herbicidas continuam a ser desenvolvidas e são aplicadas em doses baixas, sendo relativamente não tóxicas para as plantas beneficiárias e mais amigas do ambiente [3] [4].

Fungicidas

Os fungos causam todos os anos perdas de muitos milhões de dólares em colheitas por todo o mundo. Estudos recentes mostraram também que as toxinas e outros compostos orgânicos aéreos dos fungos que habitam no interior das habitações são provavelmente responsáveis por diversos efeitos adversos na saúde. Os compostos produzidos para combater estes organismos são denominados fungicidas e existem diversas famílias destes compostos. O clorotalonil, fungicida de largo espectro, é muito utilizado em ambientes urbanos. Como resultado da sua popularidade, este composto é encontrado rotineiramente em águas superficiais utilizadas para produção de água para consumo humano. A formulação que pode ser comprada pelo público em geral é relativamente não tóxica. Uma família de fungicidas que suscita preocupação é dos ditiocarbamatos, derivados sulfurados do ácido ditiocarbâmico, que inclui os dimetilditiocarbamatos metálicos. Apesar de serem fungicidas eficazes e relativamente não tóxicos, estes compostos são hidrolisáveis e produzem conhecidos carcinogénicos, como a etiltiourea [4].

Rodenticidas

Esta classe de compostos é utilizada para controlar roedores, que causam perdas anuais de 20% a 30% em armazéns de cereais e outros alimentos. Estas pragas são portadoras de doenças na forma de pulgas que transportam bactérias e outros organismos. Vários rodenticidas foram utilizados ao longo dos anos, incluindo a varfarina, um anticoagulante e um potente tóxico. A sua molécula é lipofílica, tem baixa solubilidade em água e actua como antagonista da vitamina K. Mais recentemente, à

medida que os roedores selvagens desenvolveram resistência à varfarina, vários rodenticidas anticoagulantes de segunda geração foram comercializados. As estruturas e propriedades destes novos rodenticidas assemelham-se às da varfarina mas são mais tóxicos para mamíferos e aves, sendo muito persistentes no fígado de vertebrados que se alimentem de roedores. À medida que os ratos atravessam passagens estreitas, ferem-se e desenvolvem pequenas hemorragias. Os anticoagulantes previnem a coagulação do sangue, levando a que os animais se esvaíam em sangue em cerca de uma semana. A maioria dos rodenticidas é classificada como sendo de uso restrito e são apenas aplicados por operadores licenciados de controlo de pragas [3] [4].

Fumigantes

Os fumigantes são gases extremamente tóxicos utilizados para proteger produtos armazenados, especialmente cereais, e para matar nemátodes do solo. Estes produtos são aplicados em armazéns, vagões de carga e habitações infestadas com insectos. O brometo de metilo é um dos mais eficazes fumigantes, matando insectos, nemátodes e sementes de ervas daninhas no solo e em habitações. A sobreexposição a este composto provoca falhas respiratórias, paragens cardíacas e efeitos no sistema nervoso central. O brometo de metilo foi ainda considerado como um composto que degrada a camada do ozono e o seu uso foi banido em 2005. Esta classe representa um perigo especial devido à exposição por inalação e à sua rápida difusão no sangue pulmonar, devendo ser tomados cuidados extremos quando se manuseiam e aplicam estes compostos. Todos os fumigantes são classificados como compostos de uso restrito e requerem um manuseamento por aplicadores licenciados [4].

Solventes

Os solventes comerciais são frequentemente misturas complexas e podem incluir compostos orgânicos azotados ou sulfurados – a gasolina e outros produtos petrolíferos são exemplos disto. Os solventes mais comuns pertencem às seguintes classes:

- a) *Hidrocarbonetos alifáticos*, como o hexano, podem ser compostos de cadeia linear ou ramificada e estão frequentemente presentes em misturas.
- b) *Hidrocarbonetos alifáticos halogenados*, sendo os exemplos melhor conhecidos o dicloreto de metileno, o clorofórmio e o tetracloreto de carbono, apesar dos etilenos clorados serem também muito utilizados.

- c) *Álcoois alifáticos*, como o metanol e o etanol.
- d) *Glicóis e éteres de glicol*, como o etileno e os glicóis de propileno, utilizados nos anticongelantes e que dão origem a uma exposição considerável do público em geral. Os éteres de glicol, como o cellosolve de metilo, são também muito utilizados.
- e) *Hidrocarbonetos aromáticos*, como o benzeno, composto que origina provavelmente maior preocupação. Outros, como o tolueno, são também utilizados.

Apesar de os solventes serem uma fonte de preocupação maior ao nível do local de trabalho, são também encontrados em habitações. Além de terem efeitos cutâneos, como desgorduramento e irritação local (remoção das camadas lipídicas das membranas celulares) muitos têm efeitos tóxicos sistémicos, incluindo efeitos no sistema nervoso ou, no caso do benzeno, nos elementos que formam o sangue [4] [6].

Clorofenóis

Os clorofenóis são uma classe de substâncias pesticidas e fungicidas utilizados para preservação de madeira, produção de polpa e outras aplicações diversas. Assim, os efluentes de fábricas de celulose constituem uma das maiores fontes de clorofenóis, onde se formam devido à acção do cloro (utilizado como agente de branqueamento) sobre as substâncias fenólicas presentes na polpa de madeira. Estas substâncias foram introduzidas na década de 1930 e utilizadas em grandes quantidades nas décadas seguintes. Hoje em dia, o seu consumo diminuiu e a sua produção e venda foram banidas em muitos países. A principal substância activa em produtos de clorofenóis é o pentaclorofenol (PCP), utilizado para preservação de madeira. Esta substância é moderadamente lipofílica e persistente, mas é rapidamente absorvida e acumulada na biota, expressando uma elevada toxicidade aguda. O metabolismo e decomposição deste tóxico na biota e no ambiente são bastante lentos, resultando em sucessivos metabolitos não clorados. Os fenóis clorados possuem propriedades ácidas e são solúveis em água, quimicamente reactivos e de persistência limitada [1] [3].

Parafinas cloradas

As parafinas cloradas constituem um grande número de diferentes substâncias, dependendo da molécula original de parafina e do grau e posicionamento dos átomos de

cloro. Estes compostos possuem muitas e diferentes aplicações industriais e em muitos casos são utilizadas como substitutas de PCB's e de outros produtos tóxicos banidos. Exemplos de aplicações incluem tintas de exterior, fluidos hidráulicos, plastificantes e retardantes de chama. As propriedades físico-químicas e a biodisponibilidade, persistência e tendência para bioacumulação variam muito entre as parafinas cloradas. No ambiente aquático, estas substâncias sofrem bioacumulação até ao nível trófico dos peixes, a qual diminui ao nível dos mamíferos, indicando um metabolismo e eliminação mais eficientes em níveis tróficos mais elevados. No entanto, no ecossistema terrestre verifica-se uma relação directa entre bioacumulação e nível trófico [1].

Detergentes

Os detergentes são agentes utilizados a nível doméstico e industrial, com aplicações tão variadas quanto a dispersão de crude em derrames no mar e a limpeza doméstica, entrando ainda em formulações de pesticidas. Os surfactantes são o ingrediente principal dos detergentes, constituindo agentes de superfície activos que tornam a água num melhor agente de limpeza. Os surfactantes concentram-se nas interfaces da água com gases, sólidos (sujeira) e líquidos imiscíveis (óleos). A capacidade que os surfactantes têm em concentrar-se nessas interfaces é devida à sua estrutura molecular, sendo constituídos por um grupo polar ou iónico (cabeça) hidrofílico e um grupo hidrocarboneto apolar ou não-iónico (cauda) hidrofóbico. A maioria dos detergentes sólidos comerciais contém cerca de 10-30% de surfactante. Outro componente crítico de um detergente é o *builder*, (por exemplo, polifosfatos), que se liga aos iões que conferem dureza à água (como o cálcio) e melhora a acção do surfactante. Outros ingredientes dos detergentes incluem produtos alcalinos, compostos anti-corrosão, lixívia, abrillantadores, corantes, amaciadores têxteis, estabilizadores de espumas, fragrâncias, permutadores iónicos, compostos de suspensão de sólidos e enzimas para degradação de lípidos (lipase) e amidos (celulases). Em termos da estrutura molecular, os surfactantes podem ser colocados genericamente em três grupos: aniónicos, não-iónicos e cationicos. Os surfactantes aniónicos são os mais utilizados e, consequentemente, aqueles que são descarregados em maior quantidade nos sistemas de tratamento de águas residuais. Exemplos deste tipo de surfactantes são os sulfonados. Os surfactantes não-iónicos têm atraído menos atenção que os aniónicos. Geralmente, os surfactantes não-iónicos, tal como os aniónicos, tendem a ser mais tóxicos em

concentrações mais baixas que os surfactantes catiónicos. Estes últimos são principalmente utilizados como desinfectantes médicos e de laboratório. A toxicidade dos surfactantes deve-se provavelmente aos danos provocados nas proteínas e membranas celulares. Mesmo quando os surfactantes não apresentam preocupação em termos de toxicidade, baixos níveis daqueles podem aumentar a absorção de outros resíduos. A degradação de detergentes não-iónicos pode levar à formação de alquifenóis, compostos que actuam como disruptores endócrinos [3] [14].

Aditivos alimentares e contaminantes

São adicionados químicos aos alimentos por diversas razões: como conservantes com propriedades antibacterianas, antifúngicas e antioxidantes; para mudar características físicas e facilitar o processamento; para mudar o sabor, a cor e/ou o odor. De um modo geral, os aditivos alimentares provaram ser seguros e não provocar toxicidade crónica. Contudo, muitos deles foram introduzidos quando os testes de toxicidade eram relativamente pouco sofisticados – quando a tecnologia evoluiu, alguns deles mostraram, no entanto, ser tóxicos. Centenas ou mesmo milhares de aditivos alimentares são utilizados a nível global, muitos dos quais sem os testes adequados e necessários, e a questão das interacções sinérgicas entre estes compostos não foi ainda explorada adequadamente. Ainda assim, nem todos os tóxicos nos alimentos são sintéticos, existindo muitos exemplos de tóxicos naturais na dieta humana que são carcinogénicos e mutagénicos [4].

Fármacos

Os fármacos e medicamentos são compostos por substâncias farmacêuticas activas (denominadas API's) em conjunto com outros constituintes como corantes, conservantes e excipientes. Destes, as substâncias activas, e em alguns casos os conservantes (como o mercúrio), são as fontes de preocupação em termos ambientais. A contaminação ambiental provocada por produtos farmacêuticos e outras drogas tem atraído recentemente a atenção do público em geral. Estes grupos constituem um enorme número de diferentes substâncias, seleccionadas e/ou produzidas com o propósito de actividade e interferência bioquímica e fisiológica. Por definição, tais substâncias podem actuar como tóxicos em concentrações elevadas e especialmente em situações ou locais errados. Além disso, em muitos casos a formulação dos fármacos

modernos é direccionada para o desenvolvimento de produtos com elevada biodisponibilidade e persistência, de forma a manter a dosagem mais baixa possível e a evitar efeitos secundários indesejados. O perigo para o indivíduo depende de vários factores, incluindo a natureza da resposta tóxica, a dose necessária para produzir essa resposta e a relação entre a dose terapêutica e a dose tóxica. A toxicidade dos fármacos é afectada por todos os factores que afectam a toxicidade de outros xenobióticos, incluindo variações individuais (genética), dieta, idade e a presença de outros químicos exógenos. Estas substâncias chegam ao meio ambiente através da deposição de fármacos inutilizados ou excedentes em aterros, com consequente lixiviamento, e através dos sistemas de águas residuais, por deposição directa imprópria nas sanitas ou após terem passado pelo corpo humano, através da urina e fezes, sob a forma de substâncias não absorvidas, metabolitos e conjugados. Outras fontes importantes são os laboratórios clínicos, que libertam nos sistemas de esgotos muitos resíduos contaminados, e as instalações de fabrico e produção de produtos farmacêuticos, que podem libertar estas substâncias para o ambiente sob a forma de efluentes contaminados. As substâncias e fármacos que suscitam preocupações ambientais são, entre outros, esteróides sexuais sintéticos, antibióticos, citostáticos, controladores de lípidos no sangue, anticonvulsantes e β -bloqueantes. Para muitas delas os impactos ambientais são desconhecidos, mas diferentes tipos de antibióticos e anti-microbianos suscitam preocupação devido ao desenvolvimento de resistência microbiana através de diferentes mecanismos moleculares. Isto representa uma ameaça tanto para animais como para o Homem, com o desenvolvimento de estirpes microbianas multi-resistentes e por vezes patogénicas [1] [4].

Cosméticos

As tintas de aminas azo ou aromáticas e os cosméticos organometálicos utilizados nas maquilhagens mais antigas já não se encontram disponíveis, pois mostraram ser muito tóxicos e mesmo carcinogénicos. Os efeitos adversos mais comuns dos cosméticos modernos são reacções alérgicas e dermatites ocasionais. Os compostos bromados, utilizados em neutralizantes de permanentes, provocam toxicidade aguda por ingestão, à semelhança do etanol utilizado como solvente em tintas capilares e perfumes. Os tioglicolatos e o tioglicerol, utilizados em loções de permanente e depilatórios, e o hidróxido de sódio, utilizado em alisadores de cabelo, são também

tóxicos por ingestão. Apesar destes factos alarmantes, quando utilizados segundo as indicações os cosméticos apresentam baixo risco de toxicidade sistémica, devido às pequenas quantidades absorvidas e à supressão de ingredientes que agora são conhecidos como tóxicos [4].

A2. Caso de Estudo – ETAR de Frielas

A - Dados de dimensionamento e características da ETAR [22]

A.1 Dados de afluência e eficiência

A.1.1 Características dos afluentes à ETAR

Os dados de base para o dimensionamento da ETAR, nomeadamente caudais e cargas poluentes, bem como as eficiências estimadas para o sistema de tratamento, são apresentados nos quadros seguintes.

Caudais afluentes em tempo seco e pluvioso

Tabela A. 1 - Caudais afluentes à ETAR em tempo seco e pluvioso.

Parâmetros		Unidade	Ano 2001	Ano 2011	Ano 2021
Habitantes-Eq. em função do caudal		U	350.000	470.000	583.000
Habitantes-Eq. em função da carga CBO ₅		U	700.000	900.000	1.050.000
Caudal médio diário	tempo seco	m ³ /dia	69.984	93.312	116.640
	tempo pluvioso	m ³ /dia	85.536	114.048	142.560
Caudal diurno (em 16h)	tempo seco	m ³ /dia	4.374	5.832	7.290
	tempo pluvioso	m ³ /dia	5.346	7.128	8.910
Caudal médio horário	tempo seco	m ³ /h	2.916	3.888	4.860
		m ³ /s	0,810	1,080	1,350
	tempo pluvioso	m ³ /h	3.564	4.752	5.940
		m ³ /s	0,990	1,320	1,650

Parâmetros		Unidade	Ano 2001	Ano 2011	Ano 2021
Q_{médio} meses maior consumo	tempo seco	m ³ /h	3.348	4.464	5.580
		m ³ /s	0,930	1,240	1,550
	tempo pluvioso	m ³ /h	4.050	5.400	6.750
		m ³ /s	1,125	1.500	1,875
Caudal de ponta	tempo seco	m ³ /h	4.968	6.624	8.280
		m ³ /s	1,380	1,840	2,300
	tempo pluvioso	m ³ /h	5.670	7.560	9.450
		m ³ /s	1,575	2,100	2,625
Coefficiente de ponta	tempo seco		1,70	1,70	1,70
	tempo pluvioso		1,59	1,59	1,59

Cargas poluentes afluentes em tempo seco e pluvioso

Tabela A. 2 - Cargas afluentes à ETAR em tempo seco e pluvioso.

Parâmetros		Unidade	Ano 2001	Ano 2011	Ano 2021
Habitantes-Eq. em função do caudal		U	350.000	470.000	583.000
Habitantes-Eq. em função carga CBO ₅		U	700.000	900.000	1.050.000
CBO₅ nominal diário	tempo seco	kg/dia	38.351	48.895	56.687
		mg/l	548	524	486
	tempo pluvioso	kg/dia	37.807	48.128	55.598
		mg/l	442	422	390
CQO nominal diário	tempo seco	kg/dia	103.926	132.036	152.099
		mg/l	1.485	1.415	1.304
	tempo pluvioso	kg/dia	102.387	129.901	148.975
		mg/l	1.197	1.139	1.045

Parâmetros		Unidade	Ano 2001	Ano 2011	Ano 2021
SST nominal diário	tempo seco	kg/dia	60.116	77.636	92.379
		mg/l	859	832	792
	tempo chuvioso	kg/dia	59.191	76.412	90.526
		mg/l	692	670	635
SSV diário ¹	tempo seco	kg/dia	42.081	54.345	64.665
		mg/l	601	582	554
	tempo chuvioso	kg/dia	41.434	53.489	63.368
		mg/l	484	469	445
NTK nominal diário	tempo seco	kg/dia	5.039	6.625	8.165
		mg/l	72	71	70
	tempo chuvioso	kg/dia	4.961	6.01	7.983
		mg/l	58	57	56
P total nominal diário	tempo seco	kg/dia	980	1.306	1.633
		mg/l	14	14	14
	tempo chuvioso	kg/dia	941	1.255	1.711
		mg/l	11	11	12
Coliformes fecais	tempo seco	U/100ml	2,4.10 ⁷	2,4.10 ⁷	2,4.10 ⁷
	tempo chuvioso	U/100ml	1,9.10 ⁷	1,9.10 ⁷	1,9.10 ⁷

A.2 Qualidade dos efluentes tratados

A.2.1 Características dos efluentes tratados

Para os efluentes tratados, as características previstas são apresentadas nos quadros seguintes. Os valores consideram-se como V.M.A.²

¹ Valores típicos de literatura: SSV = 0,7 x SST

Tabela A. 3 - Qualidade do efluente à saída da biofiltração.

Parâmetros	Concentrações	Horizonte 2001
CBO ₅	mg/l (em 24h)	10
CQO	mg/l (em 24h)	-
SST	mg/l (em 24h)	15
N-NTK	mg/l (em 24h)	-
P total	mg/l (em 24h)	-

Tabela A. 4 - Qualidade do efluente à saída da desinfecção por raios U.V.

Parâmetros	Concentrações	Horizonte 2001
Coliformes Fecais	U/100 ml	200

A.2.2 Rendimentos médios no Horizonte 2001

As características apresentadas acima para as Águas Residuais afluentes e para os efluentes tratados, correspondem a rendimentos médios de remoção apresentados no quadro seguinte.

Tabela A. 5 - Rendimentos médios de remoção (%) – Horizonte 2001.

Parâmetros	Unidade	Tempo seco	Tempo chuvoso
CBO ₅	%	98,2	97,7
CQO	%	-	-
SST	%	98,2	97,5
N-NTK	%	-	-
P total	%	-	-
Coliformes Fecais	U-Log	5,8	5

A.3 Capacidade nominal da instalação

A instalação apresentada garante os rendimentos referidos, para os valores de caudais e cargas poluentes previstos no Ano Horizonte de 2001.

No quadro seguinte apresenta-se o resumo da capacidade nominal do tratamento.

A.3.1 Rendimentos médios no horizonte 2001

Tabela A. 6 - Rendimentos médios (kg/dia) no Horizonte 2001.

Parâmetros	Unidade	Tempo Seco	Tempo Pluvioso
Carga nominal CBO ₅	kg/dia	38.351	37.807
Carga nominal SST	kg/dia	60.116	59.191
Caudal médio diário	m ³ /dia	69.984	85.536
Caudal de ponta	m ³ /h	4.968	5.670

² Valores Máximos Admissíveis.

Os valores apresentados não tomam em conta os retornos e escorrências produzidas no interior da Estação que foram considerados no seu dimensionamento.

A.3.2 Capacidade futura

A construção da Estação teve em conta a sua ampliação no futuro, tendo sido previstas 3 fases³, das quais duas fases se encontram já completas:

- 1ª Fase: ano horizonte 2001, para 700.000 habitantes-equivalente;
- 2ª Fase: ano horizonte 2011, para 900.000 habitantes-equivalente;
- 3ª Fase: ano horizonte 2021, para 1.050.000 habitantes-equivalente.

A arquitectura geral após a equalização compreende três linhas de tratamento independentes e iguais entre si, às quais se acrescentará com a execução das extensões uma quarta e quinta linha iguais a cada uma das anteriores.

³ Cargas calculadas em CBO₅

A.4 Os grandes circuitos - Linha Líquida

Elevação Inicial
(2 Estágios)
(2+1) Parafusos Qunitário = 144 m³/h
(3+1) Parafusos Qunitário = 1922 m³/h

Gradagem (Média e Fina)

Canal Parshall

Desarenamento/
Desengorduramento
3 x 276 m³

Decantação
Primária
4 x 424 m³

Elevação
Intermédia
(3+1) Parafusos Qunitário = 1966 m³/h

Equalização
Vtotal = 16465 m³

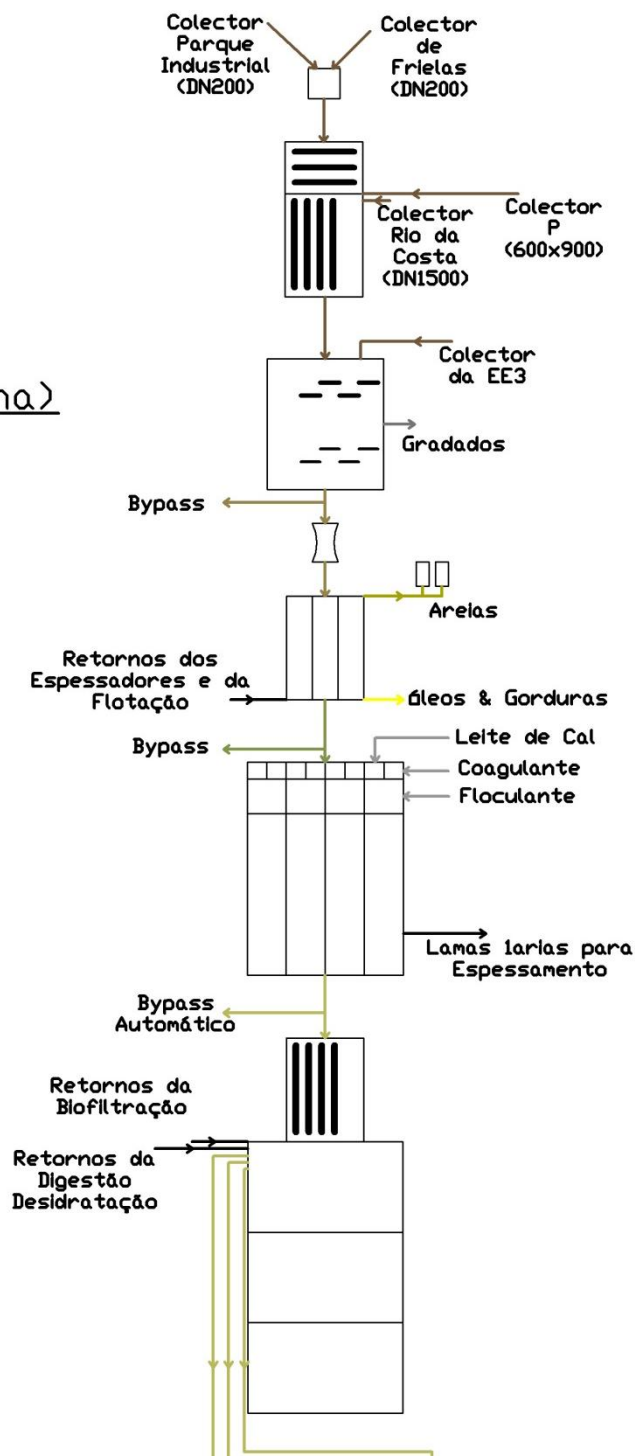


Figura A. 1 - Diagrama da linha líquida da ETAR de Frielas - Parte 1/2.

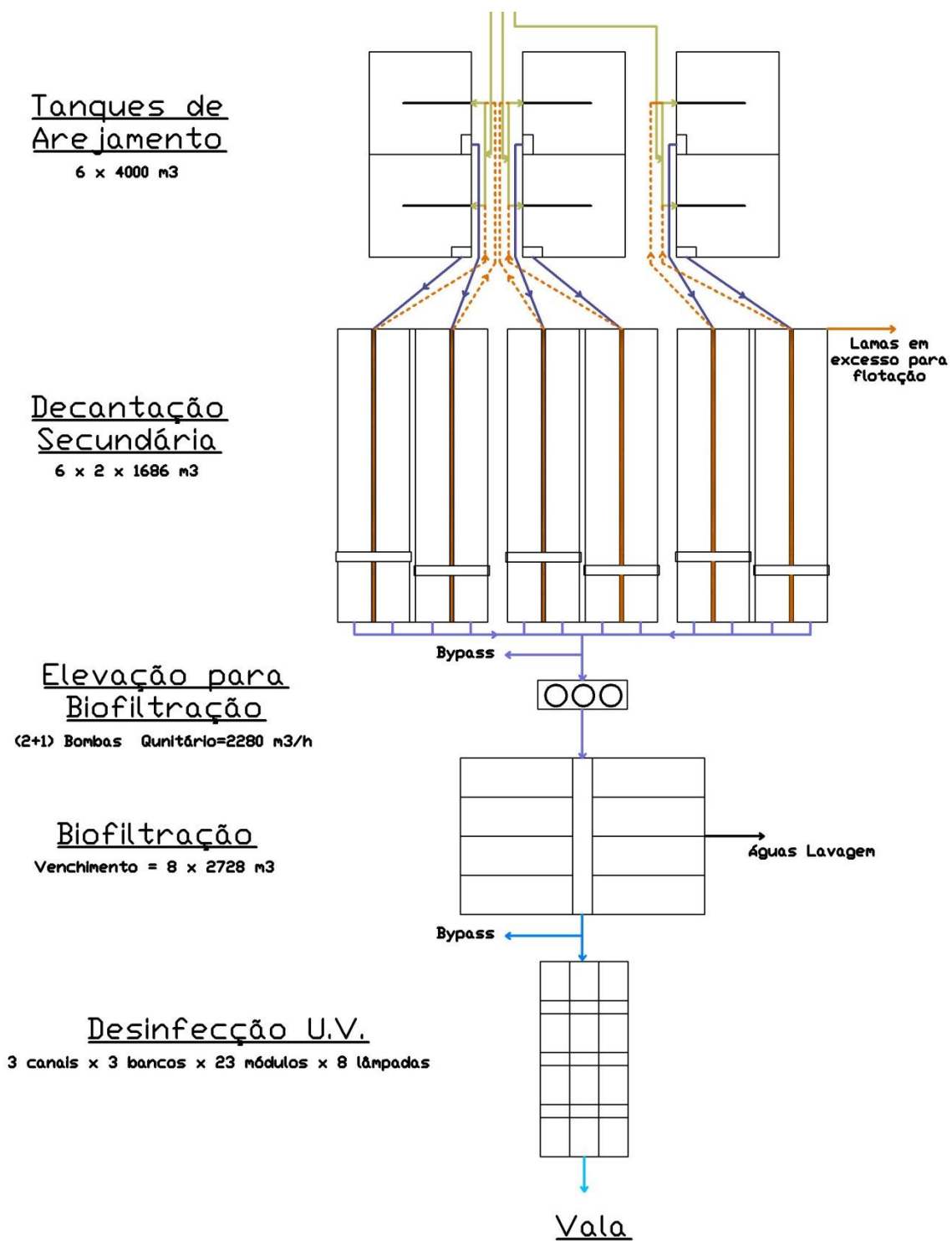


Figura A. 2 - Diagrama da linha líquida da ETAR – Parte 2/2.

A.4 Os grandes circuitos – Linha de Lamas

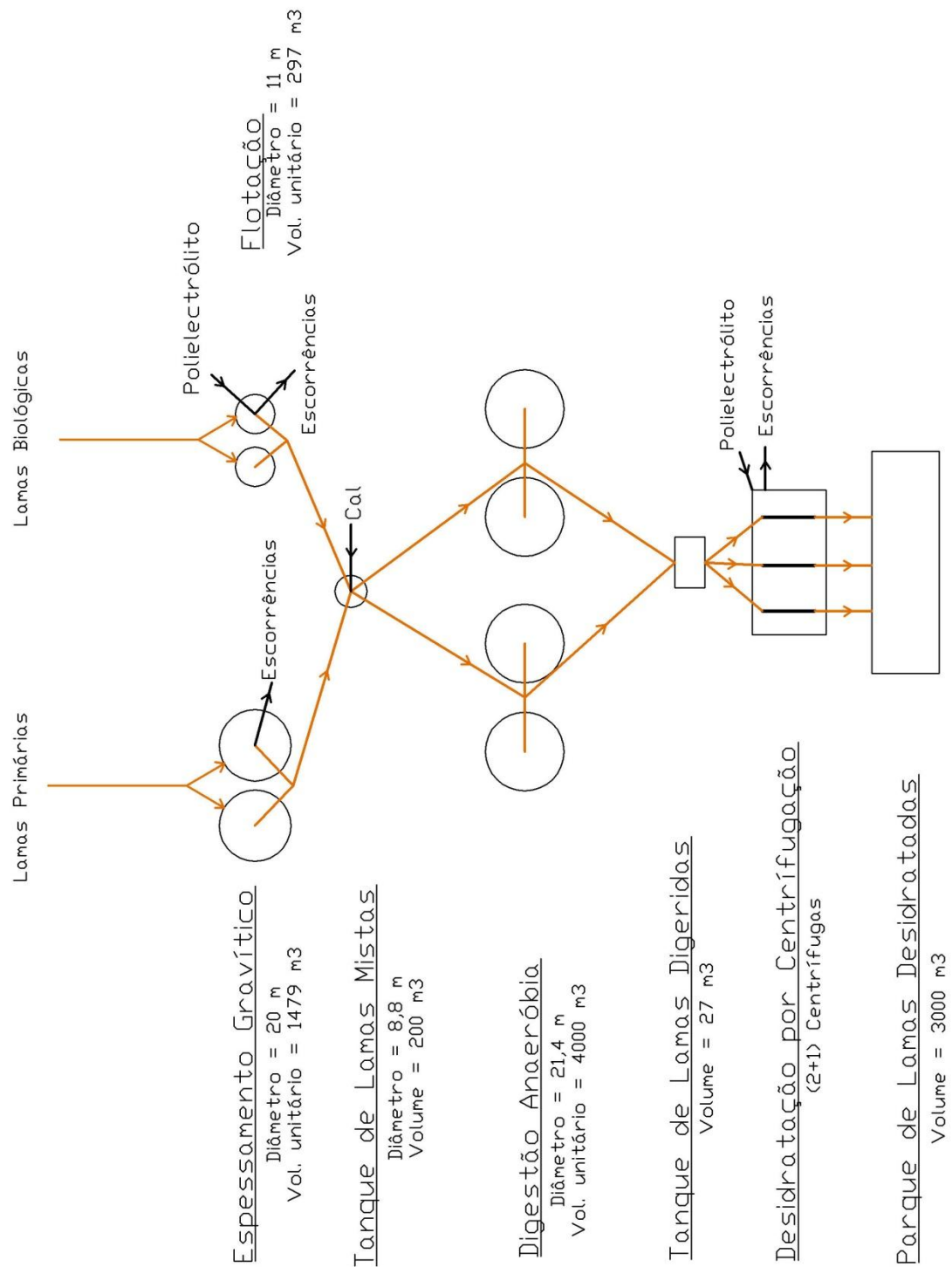


Figura A. 3 - Diagrama da linha de lamas da ETAR.

A.5 Linha de Tratamento

A.5.1 Pré-Tratamento

O pré-tratamento consiste em determinados processos físicos que têm como objectivo remover a matéria sólida em suspensão, as areias e os óleos e gorduras. Nesta estação o pré-tratamento é constituído por duas etapas de tratamento:

- Gradagem: remoção dos sólidos suspensos;
- Desarenamento e Desengorduramento: remoção das areias e das gorduras flotáveis.

Elevação Inicial – 1º Estágio

A elevação inicial das águas residuais é efectuada por parafusos de Arquimedes em dois estágios de elevação. As águas residuais provenientes do colector de Frielas (DN 400mm passando a DN 200mm à entrada no perímetro da ETAR) e do colector do Parque Industrial (DN 200mm) dão entrada na ETAR num poço de recepção provisório que descarrega na base do 1º Estágio de Elevação.

A elevação é efectuada ao ar livre, possuindo os parafusos uma cobertura por motivos de segurança e de forma a limitar a libertação de odores. Devido ao facto do 1º estágio de elevação ser inundável por retorno do 2º Estágio, esta cobertura é fixa e possui orifícios de escoamento.



Figura A. 4 - Vista geral da elevação inicial.



Figura A. 5 - Vista Geral do 1º estágio de elevação inicial.

Elevação Inicial – 2º Estágio

Ao 2º Estágio de Elevação chegam os afluentes provenientes do 1º Estágio de Elevação bem como os que provêm do colector principal (Rio da Costa, DN 1500mm) e do colector P (ovóide 600 x 900mm).

A elevação, tal como no 1º Estágio é efectuada ao ar livre, possuindo os parafusos uma cobertura por motivos de segurança e de forma a limitar a libertação de odores.

A construção civil foi realizada de modo a permitir a instalação futura de dois parafusos suplementares para o 2º Estágio no Horizonte de Projecto 2021.

A elevação inicial destina-se a trazer a totalidade do caudal que chega por forma gravítica até ao canal de repartição das grades onde dão também entrada as Águas provenientes da Estação Elevatória 3 (EE3). A elevação inicial recebe em tempo pluvioso (situação de maior afluência) um caudal médio de 85536 m³/dia, para um caudal de ponta igual a 5767 m³/h.

O caudal prossegue então pela gradagem, canal Parshall, desarenadores – desengorduradores, câmaras de coagulação/floculação e decantadores primários por forma gravítica.

Uma vez que o dimensionamento da estação teve em conta apenas o caudal proveniente da EE3 e não o seu regime particular de funcionamento (funcionamento descontínuo com afluência de picos de caudal sempre que há arranque das bombas de elevação) existe a possibilidade de o canal Parshall transbordar, situação que pode ser

evitada abrindo o *bypass* da gradagem em situações de caudais particularmente elevados.



Figura A. 6 - Base dos parafusos do 2º estágio de elevação inicial.

Gradagem e Canal Parshall

A gradagem constitui a operação preliminar a todo o tratamento de águas residuais. Essa etapa destina-se a eliminar as matérias em suspensão e flutuantes de grandes dimensões. A eliminação é realizada fazendo o efluente passar entre um conjunto de grades de diferente espaçamento. Os resíduos removidos são encaminhados para contentores antes de envio para destino final (aterro). O bom funcionamento da gradagem é fundamental para evitar vários problemas de exploração nas etapas posteriores do tratamento. Os dispositivos de gradagem instalados são:

- Gradagem Grossa: 4 grelhas com espaçamento de 100 mm
- Tamisagem: 4 tamisadores tipo Step-Screen com espaçamento de 6 mm

A medição do caudal afluente efectua-se a partir da medição do nível líquido (sonda ultra-sónica) no canal do tipo Parshall.

O encerramento dos canais de gradagem é efectuado sempre que é necessário levar a cabo operações de manutenção/reparação ou como resposta às variações de caudal para regular a velocidade de circulação, a fim de evitar a formação de depósitos.

Após a gradagem, existe um *bypass* geral que permite, em situações excepcionais, descarregar todo o caudal afluente de forma a proteger as instalações a jusante. O *bypass* encaminha o caudal para a Vala Real, que se encontra ligada à Ribeira da Póvoa por um sistema de comportas de maré que permitem isolar a Vala e descarregar o *bypass* mesmo que a cota da superfície líquida da Ribeira se encontre mais elevada.



Figura A. 7 - Vista da gradagem.

Desarenamento/Desengorduramento

A unidade de Desarenamento e Desengorduramento é composta por um sistema de três tanques de Desarenamento/Desengorduramento cada um equipado com uma ponte raspadora, uma tremonha de recolha de areias, uma bomba submersível para remoção das areias e difusores de ar comprimido. Desta unidade fazem ainda parte dois Classificadores de Parafuso, dois poços intermédios de Óleos e Gorduras, um Tanque de Óleos e Gorduras e um Separador de Flutuantes.

O desarenamento tem como objectivo a remoção de areias e outras partículas minerais de dimensões superiores a $0,2 \text{ mm}^4$ de forma a:

- Proteger as bombas e outros equipamentos da abrasão;
- Limitar a formação de depósitos indesejados a jusante;

⁴ Gama de partículas considerada como a mais problemática para os sistemas a jusante

- Evitar o entupimento de condutas;
- Evitar perturbações nas fases seguintes do tratamento.

Uma vez que as partículas de areias são mais densas do que a água (densidade típica⁵ $\approx 1600\text{kg/m}^3$) a diminuição da velocidade do escoamento provoca a sua sedimentação. As partículas sedimentadas são posteriormente arrastadas pelo movimento da ponte raspadora até uma tremonha a partir da qual são bombeadas (usando uma bomba submersível) para os classificadores. Simultaneamente é feita a injeção de ar nos desarenadores/desengorduradores de modo a flutuar os óleos e gorduras e facilitar a separação da matéria orgânica adsorvida às partículas minerais. A injeção de ar tem a particularidade de ser feita em ambos os lados na região de entrada do tanque de forma a emulsionar as gorduras e imprimir um movimento turbilhonar às partículas minerais que vão assim sedimentar mais rapidamente. Ao longo do resto do tanque a injeção de ar é efectuada apenas de um dos lados para que as gorduras se acumulem a superfície no lado oposto e de maneira a não perturbar a sedimentação das areias.

O movimento da ponte raspadora permite recolher alternadamente as areias e os flutuantes. Quando em movimento no sentido do escoamento o raspador de fundo está elevado e a lâmina de superfície está mergulhada na água, arrastando as gorduras até um descarregador, ao regressar à posição inicial a ponte efectua um movimento em contracorrente, com a lâmina de superfície elevada e o raspador de fundo em posição baixa, arrastando a matéria sedimentada para a tremonha localizada na zona de entrada do tanque.

As areias recolhidas são enviadas por uma conduta, onde uma válvula *pic* força o caudal a seguir alternadamente para cada um dos classificadores, estes secam as areias elevando-as por um sistema de parafuso sendo em seguida descarregadas num contentor de 6 m^3 .

Os óleos e gorduras após serem descarregadas no canal de recolha de gorduras são arrastados por injeção de água industrial para dois poços de gorduras de onde são bombeados para o separador de flutuantes. Podem igualmente ser enviadas para o

⁵ Densidade típica da mistura inertes+matéria orgânica aglomerada presente nos efluentes (Metcalf & Eddy).

tanque de gorduras em caso de avaria do separador de flutuantes ou quando se encontrarem em funcionamento as instalações de concentração de gorduras.

À saída do Desarenamento/Desengorduramento existe um *bypass* geral manual que permite descarregar os efluentes para a Vala Real de forma a proteger as instalações a jusante. Encontra-se em fase de estudo prévio o encaminhamento dos óleos e gorduras desta etapa de tratamento para valorização orgânica na etapa de digestão anaeróbia.



Figura A. 8 - Ponte raspadora (esquerda) e Classificador de areias (direita).

A.5.2 Tratamento Primário

O tratamento primário é constituído por processos físico-químicos que têm como objectivo remover a matéria orgânica em suspensão.

O processo físico consiste na remoção de precipitados por clarificação. A clarificação pode ser efectuada, dependendo dos objectivos finais, por:

- Decantação;
- Decantação + Filtração;
- Filtração.

A filtração só é utilizada quando o esquema de tratamento apenas inclui processo físico-químico.

O processo químico consiste na adição de coagulantes e floculantes ao efluente para acelerar e otimizar a precipitação.

Em média o tratamento primário permitem uma remoção de aproximadamente 50 a 60% da matéria orgânica em suspensão.

Decantação Primária e Tratamento físico-químico

A decantação primária consiste na clarificação dos efluentes por decantação, com o objectivo de remover os sólidos suspensos (SST).

A decantação desta Estação é do tipo lamelar. Os decantadores lamelares aceleram a deposição das partículas sedimentáveis por aumento da área de deposição e diminuição da altura de clarificação.

Em situações de elevada carga afluente à ETAR (devido a descargas industriais ou em período de estiagem) está prevista a possibilidade de injectar reagentes físico-químicos a montante da decantação primária (coagulantes e floculantes) de forma a tornar a decantação mais eficaz.

Os coagulantes, a pH elevado ou neutro, hidrolisam-se formando precipitados amorfos que ao sedimentarem arrastam consigo as partículas finas existentes na suspensão. Os coagulantes mais comuns no tratamento de águas são os sulfatos e cloretos férricos e o sulfato de alumínio. A adição de coagulante deve ser efectuada em câmaras de mistura rápida para facilitar a dispersão do coagulante.

Os floculantes são polielectrólitos que possuem carga de sinal contrário ao do coagulante e com elevada densidade de carga provocando a neutralização da carga das partículas. Os polielectrólitos criam pontes entre as partículas (*Polymer bridging*) agregando flocos mais densos e facilmente sedimentáveis. A adição de floculante deve ser efectuada em câmaras de mistura lenta para evitar quebrar os flocos formados.

A adopção do tratamento físico-químico permite minimizar os impactes sobre o tratamento biológico decorrentes do aumento da carga poluente e minimizar a libertação de odores devidos à libertação de compostos à base de enxofre através de um aumento da eficiência da decantação primária. No entanto uma vez que este aumento de eficiência é obtido à custa do gasto de reagentes e do aumento do volume de lamas primárias, deverá limitar-se a certos períodos do ano (essencialmente os 3 meses de Verão)

A unidade de Decantação Primária e Tratamento Físico-Químico está subdividida em 4 linhas idênticas, que partem de uma câmara de distribuição comum.

O caudal a tratar é então distribuído pelas quatro⁶ linhas de tratamento percorrendo a seguinte sequência de órgãos:

- 1ª cuba de coagulação, onde é efectuada a injeção do coagulante (cloreto férrico) e a sua mistura com as águas residuais.
- 2ª cuba de coagulação para ajuste do pH por adição de leite de cal.
- Cuba de floculação, onde é efectuada a injeção e mistura do polímero aniónico com as águas residuais
- Decantador lamelar para remoção da matéria em suspensão.

O líquido clarificado é recolhido pelos descarregadores de superfície sendo encaminhado graviticamente até à base dos parafusos da elevação intermédia. As lamas são arrastadas por um raspador de fundo com correntes para duas tremonhas (por cada decantador) e encaminhadas por acção de bombas volumétricas para os espessadores gravíticos.



Figura A. 9 - Vista geral da decantação primária.

⁶ Em tempo seco a operação poderá ser assegurado por apenas 3 linhas de tratamento.



Figura A. 10 - Câmara de mistura rápida (esquerda) e Vista geral da sala das bombas de extracção de lamas (direita).

Preparação e dosagem de reagentes

Esta etapa consiste na dosagem e preparação dos reagentes para o tratamento químico do efluente.

O tratamento é efectuado através da adição ao efluente de: coagulante (cloreto férrico), leite de cal para correcção do pH, e floculante (polielectrólito). As cubas de armazenamento e preparação bem como as bombas de dosagem dos reagentes encontram-se no edifício dos reagentes.

O doseamento dos reagentes é controlado pela medição em contínuo do caudal e da poluição afluente, efectuada a jusante através de um sistema de medição da concentração em SST, assim como pela medição de pH nas câmaras de mistura rápida de adição de cal.

O doseamento dos reagentes é escolhido de forma ao efluente da decantação primária possuir qualidade compatível com a capacidade dos tratamentos biológicos localizados a jusante.

Tabela A. 7 - Eficiência do tratamento biológico em função da adição de reagentes.

Água Bruta pré-tratada	SST (kg/dia)	CBO₅ (kg/dia)
Carga afluente tempo seco	57808	37634
Carga afluente tempo pluvioso	56948	36437
Rendimento sem reagentes	50%	35%
Rendimento com reagentes	80%	55%

Os consumos diários teóricos de reagentes (Horizonte 2001) estão indicados na tabela seguinte.

Tabela A. 8 - Consumos teóricos de reagentes no tratamento físico-químico (Horizonte 2001).

		Coagulante	Cal	Floculante
Caudal médio diário T. seco (m ³ /dia)		74122	74122	74122
Caudal ponta diário T. chuvoso (m ³ /dia)		5900	5900	5900
Consumo médio considerado (g/m ³)		100,00	50,00	0,50
Consumo produto comercial (kg/dia)		18079	3901	37
Consumo solução a injectar (m ³ /dia)		-	78,02	12,35
Caudal injeção de reagentes (l/h)	Caudal médio T. seco	520	3250	514
	Caudal ponta	874	5472	866

O cloreto férrico líquido é armazenado em dois reservatórios de polietileno e enviado por bombagem para a primeira cuba do tratamento físico-químico.

A cal é armazenada em pó num silo de polietileno, o leite de cal é preparado numa cuba e encaminhado por bombas para as segundas cubas de coagulação da decantação primária.

O polielectrólito é fornecido em sacos que são armazenados na sala de preparação de reagentes, é preparado num grupo automático de preparação de polielectrólito com cubas de polietileno e enviado por bombas doseadoras para a cuba de floculação da decantação primária.



Figura A. 11 - Reservatórios de armazenamento de Cloreto Férrico (esquerda) e Silo de cal (direita).



Figura A. 12 - Bombas de dosagem de cloreto férrico e bombas dosagem de polielectrólitos (esquerda) e Vista geral da preparação e dosagem de leite de cal (direita).

A.5.3 Tratamento Biológico Secundário

O tratamento biológico permite a remoção de CBO, a coagulação de sólidos coloidais não sedimentáveis e a estabilização da matéria orgânica. Os microrganismos são usados para converter a matéria orgânica em gases e tecido celular. Como o tecido celular é mais denso que a água as células resultantes podem ser removidas do líquido tratado por gravidade.

O tratamento biológico desta estação é formado por uma linha de tratamento clássica, sem nitrificação, com os seguintes elementos:

- Tanque de arejamento;
- Decantação secundária, para separação das lamas e água tratada;
- Recirculação de lamas, para assegurar a concentração de microrganismos biológicos aeróbios nos tanques de arejamento.

Para o dimensionamento dos órgãos desta secção consideraram-se valores máximos de CBO₅ e SST no efluente à saída da decantação secundária.

Elevação Intermédia

A elevação intermédia dos efluentes do tratamento primário é efectuada num único estágio de elevação com quatro bombas de parafuso de Arquimedes para abastecer os tanques de equalização. A elevação traz a totalidade do caudal proveniente da decantação primária até aos tanques de equalização, permitindo a alimentação por gravidade da restante linha de tratamento.

A construção civil foi realizada de modo a permitir a instalação futura de duas bombas suplementares no Horizonte de Projecto 2021.

A elevação intermédia recebe em tempo chuvoso (situação de maior afluência) um caudal médio de 88250 m³/dia, para um caudal de ponta igual a 5840 m³/h.



Figura A. 13 - Vista geral da elevação intermédia.



Figura A. 14 - Sala de motores dos parafusos (esquerda) e Canal de chegada de efluente à elevação intermédia (direita).

Equalização

Esta etapa do processo recebe o caudal proveniente da elevação intermédia e permite regularizar os fluxos de alimentação do tratamento biológico. De facto, devido ao seu efeito de tampão, o volume destes órgãos permite limitar o caudal admitido na linha de tratamento biológico e, sobretudo, homogeneizar as cargas poluentes afluentes que provêm numa parte significativa de efluentes industriais bastante carregados.

A Equalização engloba três tanques que comunicam entre si por descarregador superficial e por uma válvula mural motorizada localizada junto à soleira do tanque. O seu dimensionamento foi feito de modo a terem uma capacidade de armazenamento que

permite um tempo de retenção de 4h relativamente ao caudal médio anual em tempo pluvioso, no mês de maior consumo, no Ano Horizonte 2001. Estes tanques recebem ainda as águas de lavagem da biofiltração (caudal médio de 510 m³/h) mas considera-se que estas apenas transitam neste volume.

Os retornos da Estação Elevatória das escorrências da digestão e desidratação de lamas dão igualmente entrada neste órgão. Actualmente são enviados para a decantação primária. Cada um dos tanques está equipado com sistemas de agitação e arejamento, que permitem manter em suspensão as matérias sólidas residuais, e também homogeneizar e arejar as águas residuais. A agitação é efectuada por agitadores submersos, cuja posição pode ser alterada tanto em altura como em orientação. A oxigenação é realizada por um sistema de hidroinjectores, estes são compostos por uma bomba submersa que ao bombear a água vai simultaneamente aspirar ar através do tubo de respiração, misturando a água com ar de forma a transferir o oxigénio necessário à manutenção de condições aeróbias dentro dos tanques de equalização.

Tabela A. 9 - Dados de Funcionamento da Equalização.

Q médio em tempo seco	3684 m ³ /h
Q ponta em tempo seco	5898 m ³ /h
T. retenção hidráulico médio tempo seco	4,4 h
T. retenção hidráulico mínimo tempo seco	2,8 h
Concentração média CBO ₅ tempo seco	345 mg/l
Concentração média SST tempo seco	392 mg/l
Q médio em tempo pluvioso	4333 m ³ /h
Q ponta em tempo pluvioso	6601 m ³ /h
T. retenção hidráulico médio tempo pluvioso	3,8 h
T. retenção hidráulico mínimo tempo pluvioso	2,5 h
Concentração média CBO ₅ tempo pluvioso	290 mg/l
Concentração média SST tempo pluvioso	334 mg/l



Figura A. 15 - Vista geral dos tanques de equalização.

Tanques de Arejamento

Os sistemas de tratamento biológico por lamas activadas estão dependentes de diversos parâmetros que têm de ser controlados de forma a não afectarem o desenvolvimento da vida microbiana. Para criar boas condições de desenvolvimento dos microrganismos devem garantir-se as seguintes condições:

- Carga de entrada controlada;
- Fornecimento suficiente de oxigénio;
- Controlo das substâncias tóxicas;
- Alimentação suficiente dos microrganismos em carga, mesmo quando há tratamento físico-químico.

A unidade de lamas activadas desta ETAR é composta por seis tanques de arejamento de fluxo de pistão (*plug-flow*), com a possibilidade de passagem a um sistema de alimentação em mistura completa através de um sistema de válvulas e comportas no canal de alimentação dos efluentes. Os tanques funcionam em paralelo entre si. Cada tanque possui um canal de alimentação, um agitador, difusores de ar e uma câmara de desgasificação.

O arejamento nos tanques é efectuado por um sistema de difusores de disco com membrana para bolhas finas de ar, a produção de ar é efectuada por grupos compressores.

Os objectivos do arejamento são:

- Fornecer o oxigénio necessário aos microrganismos;

- Garantir a intensidade da mistura;
- Impedir o depósito de matérias sólidas no fundo dos tanques de arejamento.

As principais características dos tanques de arejamento são apresentados na Tabela abaixo.

Cada tanque de arejamento possui uma câmara de desgasificação através da qual é descarregado o licor misto. Nesta câmara não existe injeção de ar para permitir a desgasificação das lamas antes de serem encaminhadas para os decantadores secundários.

O sistema de arejamento foi dimensionado para as condições máximas de carga afluente, ou seja o caso em que não ocorre adição de reagentes na decantação primária.

Do dimensionamento resultam as seguintes características do tratamento de lamas activadas.

Tabela A. 10 - Dados de funcionamento do sistema de lamas activadas.

	Tempo Seco	Tempo Pluvioso
Carga Afluente CBO ₅ (kg/dia)	30562	30184
Q. médio diário (m ³ /dia)	88417	103990
Q. regularizado (m ³ /h)	4650	4650
Carga residual CBO ₅ média [40 mg/l] (kg/dia)	3537	4160
Carga residual CBO ₅ ponta [60 mg/l] (kg/h)	279	279
Carga CBO ₅ a eliminar (kg/dia)	27025	26024
Volume global de lamas activadas (m ³)	24000	24000
Carga mássica aplicada (kg CBO ₅ /kg SSV.dia)	0,45	0,45
Concentração em SSV (g/l)	2,8	2,8
Carga volúmica aplicada (kg CBO ₅ /m ³ .dia)	1,27	1,26
Tempo retenção hidráulico Q. médio (h)	6,51	5,54
Tempo retenção hidráulico Q. ponta (h)	5,16	5,16

	Velocidade Baixa	Velocidade Alta
Caudal horário de ar a 20°C e 1013mbar (m ³ /h)	3600	8200
Caudal normalizado equivalente de ar (m ³ /min)	60	136
Perda de carga total a 6,0m (mbar)	700	700

A carga mássica (Cm) permite caracterizar os diversos sistemas de lamas activadas. Esse parâmetro exprime a relação entre a massa de poluição a ser eliminada e a massa de microrganismos utilizada na ETAR para eliminar essa poluição.

Quanto mais baixa for a carga mássica, mais as bactérias se encontram “famintas”; em consequência, as matérias orgânicas degradáveis são mais rápida e eficientemente eliminadas. Existe portanto uma relação estreita entre carga mássica e rendimento de depuração.

A ETAR foi dimensionada para uma carga mássica de 0,45 (média carga) com sistema de mistura integral. Numa instalação de lamas activadas com Cm = 0,45 é esperado que a eliminação de CBO₅ se efectue com um rendimento de aproximadamente 90%. Nestas condições a nitrificação dentro do tanque de arejamento é fraca. Apesar disto, a ETAR encontra-se a funcionar em baixa carga, com uma carga mássica na ordem de 0,2.

A existência do tratamento físico-químico e da Equalização permite que a carga à entrada do tratamento biológico seja controlada de modo a estar dentro dos parâmetros de dimensionamento previstos, evitando-se assim as pontas de carga.

Em termos de fornecimento de oxigénio a necessidade global do sistema é de 22240kgO₂/dia. Considerando a afluência da poluição carbonatada ao longo de 19h (Q. médio diário [m³/dia] / Q. regularizado [m³/h]) obtemos as necessidades totais teóricas em oxigénio (PO₂). A fim de ter em conta as condições reais de pressão e temperatura aplicam-se factores correctivos obtendo as necessidades efectivas de oxigénio.

Tabela A. 11 - Necessidades efectivas em oxigénio dos tanques de arejamento.

		PO₂ (kg O₂/h)
Global	Horárias	2.012
	Diárias	40.480
Por tanque de Arejamento	Horárias	335
	Diárias	6.747



Figura A. 16 - Vista geral de um tanque de arejamento.

Decantação Secundária

A decantação secundária tem por objectivo remover a fase sólida do licor misto produzindo um efluente clarificado, estabilizado e com baixo teor em CBO e Sólidos Suspensos.

O efluente biológico proveniente dos tanques de arejamento é distribuído pelos decantadores secundários. Após decantação o clarificado é encaminhado para a unidade de biofiltração enquanto as lamas são removidas para os poços de lamas de onde são recirculadas ao arejamento ou extraídas para espessamento por flotação (lamas em excesso). Os flutuantes removidos na decantação secundária são encaminhados para a elevação inicial.

O sistema de decantação secundário é constituído por 12 decantadores rectangulares, associados em pares a cada tanque de arejamento. A remoção das lamas e

dos flutuantes é efectuada por uma ponte raspadora, existindo uma ponte raspadora para cada 2 decantadores.



Figura A. 17 - Vista geral da decantação secundária.



Figura A. 18 - Vista do sistema de extracção de lamas da decantação secundária (decantador vazio).

Recirculação e Extracção de lamas

A recirculação de lamas é fundamental para manter a concentração de microrganismos no arejamento ao nível desejado, assim, o controlo eficaz desta etapa é essencial para garantir uma boa depuração.

Nesta estação o sistema adoptado consiste num reactor de fluxo de pistão (*plug-flow*) com a extracção de lamas a ser efectuada a partir da linha de recirculação, deste modo consegue-se extrair lamas mais concentradas face à extracção directa nos tanques

de arejamento. Deste modo, da decantação secundária são extraídas lamas para os poços de recirculação (um poço para cada linha, ou seja para cada par de decantadores), onde estão instaladas duas bombas de recirculação e duas bombas de extracção de lamas em excesso para os flotadores.

Em cada poço de lamas estão instalados medidores de nível hidrostáticos e uma bóia de nível baixo para protecção das bombas de lamas.

Na linha de compressão das bombas de recirculação estão instaladas válvulas de regulação de caudal.



Figura A. 19 - Vista da entrada da recirculação de lamas nos tanques de arejamento.

A.5.4 Tratamento de Afinação

O tratamento de afinação inicia-se com uma etapa de biofiltração. Devido às diferenças de cotas do nível líquido nos decantadores secundários e nos órgãos da biofiltração, foi instalada uma Estação Elevatória para bombagem dos efluentes até à entrada da biofiltração.

O tratamento por biofiltração tem por finalidade diminuir a poluição carbonatada utilizando culturas fixas de microrganismos.

À saída do tratamento de afinação por biofiltração está instalada uma unidade de desinfecção do efluente por radiação ultravioleta, que permite um abatimento de 3 a 4 unidades logarítmicas na concentração em coliformes fecais.

O tratamento de afinação divide-se em três etapas: Elevação para Biofiltração – Biofiltração – Desinfecção UV, que são descritas em seguida.

Elevação para Biofiltração

A Elevação para Biofiltração destina-se a ultrapassar a diferença de cotas do nível líquido nos decantadores secundários e nos órgãos de biofiltração, bombeando os efluentes e descarregando-os no canal de alimentação das células dos Biofiltros, após estabilização numa câmara construída para o efeito.

A câmara onde são descarregados os efluentes existe um descarregador de superfície que permite o *bypass* no caso de a cota subir demasiado, de forma a não inundar os biofiltros.



Figura A. 20 - Vista superior da elevação para a biofiltração.

Biofiltração

Esta etapa de tratamento processa-se em 8 filtros BIOSTYR, com um material de suporte flutuante constituído por esferas de poliestireno denominado BIOSTYRENE®, e colonizado por uma biomassa depuradora. O enchimento flutuante é mantido no filtro

por meio de uma cobertura em lajes de betão equipadas com ralos, através dos quais se processa a evacuação da água tratada. A superfície unitária de cada filtro é de 113 m².

A alimentação do efluente secundário aos filtros é efectuada em fluxo ascendente, acompanhado de ar de processo. O ar de processo é insuflado em co-corrente no material através de uma rede de distribuidores perfurados, situada no fundo do filtro.

Num único órgão realiza-se simultaneamente o abatimento da poluição solúvel e a clarificação do efluente por filtração através do leito de biomassa. Este conjunto constitui um bioreactor do tipo pistão, para a fase líquida e gasosa.

Uma vez que não existe medição da concentração de oxigénio nos biofiltros estes operam com saturação de O₂ existindo pois condições para ocorrer nitrificação.



Figura A. 21 - Vista geral da biofiltração.

Desinfecção U.V.

Para atingir o objectivo de qualidade final do efluente (200 coliformes fecais/100mL) o efluente é desinfectado por radiação ultravioleta (U.V.) antes da sua descarga no meio receptor.

A radiação ultravioleta com um comprimento de onda próximo dos 254nm penetra através da parede celular dos microrganismos e é absorvida pelo DNA e RNA causando danos que provocam a morte celular ou impedem a replicação.

Para emitir esta radiação utilizam-se lâmpadas de baixa tensão com vapor de mercúrio e protecção por bainhas de quartzo.

Este método de desinfecção tem a vantagem de não levar à formação de compostos tóxicos (p.ex: organoclorados que resultam da desinfecção com cloro de efluentes com matéria orgânica) mas necessita de um grande número de lâmpadas uma vez que a radiação UV é eficaz apenas a curtas distâncias e o efluente tem de ser límpido visto que as partículas em suspensão iriam absorver a radiação protegendo os microrganismos.

O sistema de desinfecção UV consiste em 3 canais concebidos para um caudal de ponta unitário de 32400 m³/dia com uma transmitância de UV de 50%. Cada um dos canais tem 3 bancos de 23 módulos com 8 lâmpadas cada, dispostas paralelamente ao escoamento, totalizando 552 lâmpadas por canal (1656 no total). Acoplado a cada banco existe um medidor de intensidade da radiação UV.

A montante dos 3 canais de desinfecção, está instalado numa tubagem um medidor de caudal electromagnético, que permite gerir o número de bancos de UV a colocar em funcionamento.

A abertura e fecho dos canais é controlada a montante por um sistema de comportas motorizadas. A existência de uma válvula de contrapeso a jusante de cada canal permite manter sempre constante o nível de água em torno das lâmpadas.

A lavagem dos módulos é feita com ácido fosfórico, havendo para o efeito um sistema com o seguinte equipamento:

- Uma bomba de dosagem de ácido;
- Uma cuba de armazenamento de ácido;
- Um compressor de ar;
- Um monocarril para elevação manual dos módulos.

Após a desinfecção por UV o efluente é descarregado numa vala afluente da Ribeira da Póvoa.



Figura A. 22 - Vista geral da desinfecção por U.V.

B - Caracterização da envolvente industrial da ETAR

Seguidamente apresentam-se os poluentes que podem ser tipicamente encontrados nos efluentes de indústrias existentes na envolvente da ETAR de Frielas. As indústrias incluídas foram escolhidas com base na relevância ambiental e potencial tóxico dos compostos presentes nos seus efluentes.

Tabela A. 12 - Poluentes por actividade industrial (adaptado [36]).

Indústria	Poluentes típicos
Fabricação de alumínio	Óleos e gorduras, SST, compostos inorgânicos (alumínio, cádmio, crómio, cobre, cianeto, chumbo, níquel, selénio e zinco) e 39 compostos orgânicos tóxicos
Fabricação de ferro e aço	Óleos e gorduras, SST, compostos inorgânicos (amónia, cianeto, fluoreto, nitrato e diversos metais prioritários e não convencionais) e compostos orgânicos (CQO, dioxinas e furanos, fenóis, azoto kjeldahl total, TOC, hidrocarbonetos de petróleo e diversos outros compostos prioritários e não convencionais)
Fabricação de ligas de ferro	Cálcio, cianeto, ferro, sílica, amónia, crómio, manganês, sulfato, pH, sólidos dissolvidos e SST.

Indústria	Poluentes típicos
Fundição e moldagem de metais	Óleos e gorduras, pH, SST, compostos inorgânicos (cobre, chumbo e zinco), fenóis e diversos compostos orgânicos tóxicos (benzidina, p-cloro-m-cresol, 4,6-dinitro-o-cresol, 2,4-dinitrofenol, bis(2-etilhexil)ftalato, fluoranteno, 2-nitrofenol, pentaclorofenol, pireno e tetracloroetileno
Produtos metálicos e maquinaria	CBO, óleos e gorduras, pH, SST, compostos orgânicos voláteis (COV) e semivoláteis (COSV) e outros compostos não convencionais
Revestimento de superfícies metálicas	Óleos e gorduras, pH, SST, compostos inorgânicos (alumínio, cádmio, crômio total e hexavalente, cobre, cianeto, fluoreto, ferro, chumbo, manganês, níquel, fósforo, zinco, ouro, paládio, platina, ródio, prata, estanho) e compostos orgânicos (butil benzil ftalato, di-n-butil ftalato, bis(2-cloroetil)éter, clorofórmio, 1,1-dicloroetano, 1,1-dicloroetileno, bis(2-etilhexil)ftalato, cloreto de metileno, pentaclorofenol, fenantreno, 1,1,2,2-tetracloroetano, tetracloroetileno, tolueno, 1,1,1-tricloroetano, EDTA, ácidos glucónico, glutárico e lácteo, nitrilotriacetato e tioureia

Indústria	Poluentes típicos
Acabamento de superfícies metálicas	Resíduos metálicos (cádmio, crómio total e hexavalente, cobre, cianeto, chumbo, níquel, zinco, estanho, ouro, prata, paládio e ródio), óleos e gorduras e resíduos orgânicos tóxicos (acetona, benzeno, álcool butílico, ciclohexano, éteres, aromáticos pesados, querosenes, naftas, cloreto de metileno, metil etil cetona, tetracloroetileno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, triclorotrifluoroetano, tolueno e/ou xilenos)
Processamento de frutas e vegetais (enlatados e preservados)	CBO, óleos e gorduras, pH, SST Resíduos de pesticidas e desinfetantes
Processamento de peixes e mariscos (enlatados e preservados)	CBO, óleos e gorduras, pH, SST Quantidades menores de amónia, azoto orgânico e sulfetos
Produção animal	Azoto, fósforo, potássio, patogénicos (enterococos, coliformes fecais, salmonela, estreptococos), CBO e CQO. Quantidades menores de compostos inorgânicos (arsénio, cádmio, cálcio, cloro, cobre, ferro, chumbo, manganês, magnésio, molibdénio, níquel, selénio, sódio, enxofre e zinco) e farmacêuticos (androgénios e estrogénios, eritromicina, penicilina, sulfonamidas, estreptomicina e tetraciclina.

Indústria	Poluentes típicos
Formulação de tintas	CBO, CQO, óleos e gorduras, pH, SST, compostos inorgânicos (crômio, cobre, chumbo e zinco) e compostos orgânicos (1,2-difenilhidrazina, etilbenzeno, di(2-etilhexil)ftalato, isoforona, cloreto de metileno, di-n-octil ftalato, pentaclorofenol, tetracloroetileno, tolueno, 1,1,1-tricloroetano e tricloroetileno
Produção de químicos inorgânicos	Óleos e gorduras, pH, SST, compostos inorgânicos (amônia, antimônio, arsênio, bário, cádmio, crômio total e hexavalente, cobalto, cobre, cianeto, fluoreto, ferro, chumbo, mercúrio, níquel, selênio, prata, sulfeto, cloro e zinco), CQO e TOC
Químicos orgânicos, plásticos e fibras sintéticas	CBO, óleos e gorduras, pH, SST, grande variedade de compostos inorgânicos e orgânicos prioritários e grande número de compostos não convencionais
Produção de sabões e detergentes	CBO, CQO, óleos e gorduras, pH, SST e surfactantes

Indústria	Poluentes típicos
Produção de farmacêuticos	CBO, CQO, SST, pH, compostos inorgânicos (amônia, cianeto) e compostos orgânicos (acetona, acetonitrilo, n-amil acetato, amil álcool, clorofórmio, benzeno, n-butil acetato, clorobenzeno, o-diclorobenzeno, 1,2-dicloroetano, dietilamina, etanol, acetato etílico, n-heptano e n-hexano, isobutiraldeído, isopropanol, acetato isopropílico, éter isopropílico, metanol, cloreto de metileno, fenóis, tolueno, trietilamina e xilenos
Processamento de produtos de madeira	CBO, CQO, óleos e gorduras, pH, SST, solventes orgânicos (benzeno e tolueno), hidrocarbonetos aromáticos, compostos fenólicos e metais pesados
Polpa, papel e cartão	CBO, CQO, SST, cor, haletos orgânicos adsorvíveis (AOX), dioxinas e furanos, acetona, metil etil cetona, clorofórmio e compostos fenólicos clorados

A3. Metodologia

A – Casos de estudo de contratação do teste PolyTox®

Tabela A. 13 - Compilação de casos de estudo de contratação do teste PolyTox® [26].

Empresa	Características da água residual	Concentração testada	Percentagem de inibição	Observações
Westmoreland Coal Company	Desconhecidas	100%	14,00%	Toxicidade Tolerável
Keystone Protein Co.	Elevados níveis de CBO e NH ₄	100%	0,00%	Toxicidade nula
Penn Tank Disposal	Compostos orgânicos - petrolíferos	100%	26,00%	Toxicidade Tolerável
		50%	13,40%	
Henkel Corporation	Detergentes	100%	88,88%	Tóxica – Inibição
		100% + tratamento	59,75%	
Master Chemical Company	Efluente Tratado	100%	52,00%	Tóxica – Inibição
		50%	19,00%	Toxicidade Tolerável
	Efluente Não Tratado	100%	62,00%	Tóxica – Inibição
		25%	30,00%	Toxicidade Tolerável Limite
		10%	13,00%	Toxicidade Tolerável

B – Campanhas de amostragem e avaliação de toxicidade

B.1 Calendarização

Seguidamente apresenta-se a calendarização das Campanhas de amostragem e avaliação de toxicidade para os pontos seleccionados de colecta de afluentes e efluentes da ETAR de Frielas.

A 1ª Campanha decorreu entre os meses de Setembro e Outubro. Os testes PolyTox[®] foram realizados imediatamente após o período de colheita das amostras. Os ensaios com a *D. magna* foram realizados entre a 3ª semana de Outubro e a 3ª semana de Dezembro, depois de concluído este primeiro período de amostragem. Devido ao desfasamento entre a amostragem e a avaliação de toxicidade pelo ensaio *D. magna*, todos os volumes reservados para estes ensaios foram preservados por congelação, procedimento recomendado pela Norma ISO 6341.

A 2ª Campanha decorreu entre os meses de Novembro e Dezembro, tendo os testes PolyTox[®] sido realizados imediatamente após o período de colheita das amostras.

1ª Campanha

Tabela A. 14 - Calendarização da 1ª Campanha de amostragem e avaliação de toxicidade.

Setembro						
S	T	Q	Q	S	S	D
29	30	31	1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30	1	2
Outubro						
S	T	Q	Q	S	S	D
26	27	28	29	30	1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30
31	1	2	3	4	5	6

Nota:



Recolha de amostras



Testes PolyTox[®]

2ª Campanha

Tabela A. 15 - Calendarização da 2ª Campanha de amostragem e avaliação de toxicidade.

Novembro						
S	T	Q	Q	S	S	D
31	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27
28	29	30	1	2	3	4
Dezembro						
S	T	Q	Q	S	S	D
28	29	30	1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30	31	1

Nota: Recolha de amostras Testes PolyTox®

B.2 Plano de Amostragem

Tabela A. 16 - Plano de Amostragem.

Campanha	Ponto de Recolha	Tipo de Amostra	Frequência de Recolha	Dias de Recolha	Hora de Início de Recolha	Hora de fim de Recolha	Tipo de Recipiente	Quantidade recolhida de cada vez	Método de recolha
1 <i>E.N.8/ Rio da Costa</i>	EE Flamengo (E.N.8)	Composta de 24h	15 minutos	de 2 ^a -f. para 3 ^a -f. e de 5 ^a -f. para 6 ^a f.	9h de 2 ^a -feira	9h de 3 ^a -feira	Garrafas de PP	150mL	Amostrador automático com carrossel de 24 fracções (garrafas de PP)
	Base Parafusos Elevação Gradagem (Rio da Costa)		Fracções individuais de 1h		9h de 5 ^a -feira	9h de 6 ^a -feira	Jerrican de 10L	500mL	1° - enxaguar o frasco de recolha com amostra 2° - encher completamente o frasco de recolha com amostra
2 <i>Indústrias</i>	Caixa visita Indústria Química	Composta de 24h	15 minutos	de 2 ^a -feira para 3 ^a - feira	9h de 2 ^a -feira	9h de 3 ^a -feira	Garrafas de PP	150mL	Amostrador automático com carrossel de 24 fracções (garrafas de PP)
	Caixa visita Indústria Alimentar		Fracções individuais de 1h	e	9h de 5 ^a -feira	9h de 6 ^a -feira	Jerrican de 10L	500mL	1° - enxaguar o frasco de recolha com amostra 2° - encher completamente o frasco de recolha com amostra
	Efluente Equalização		2 hora	de 5 ^a -feira para 6 ^a feira	9h de 5 ^a -feira	9h de 6 ^a -feira	Jerrican de 10L	500mL	1° - enxaguar o frasco de recolha com amostra 2° - encher completamente o frasco de recolha com amostra
	Saída Decantador Secundário								
	Efluente Equalização								
	Efluente Decantador Secundário								

B.3 Exemplo de Folha de Registo

Campanha _ – _____

Folha de Registo _ – Testes de Toxicidade PolyTox®

Data	Ponto de Amostragem	pH		Oxigénio Dissolvido (mg/L)			
		Inicial	Corrigido	Tempo de teste (min)	Baseline	Actividade de fundo	Teste de toxicidade
				2			
				4			
				6			
				8			
				10			
				12			
				14			
				16			
				18			
				19			
				21			
				2			
				4			
				6			
				8			
				10			
				12			
				14			
				16			

Data	Ponto de Amostragem	pH		Oxigénio Dissolvido (mg/L)			
		Inicial	Corrigido	Tempo de teste (min)	Baseline	Actividade de fundo	Teste de toxicidade
				18			
				19			
				21			
	Efluente Equalização			2			
				4			
				6			
				8			
				10			
				12			
				14			
				16			
				18			
				19			
				21			

Data	Ponto de Amostragem	pH		Oxigénio Dissolvido (mg/L)			
		Inicial	Corrigido	Tempo de teste (min)	Baseline	Actividade de fundo	Teste de toxicidade
	Efluente Decantador Secundário			2			
				4			
				6			
				8			
				10			
				12			
				14			
				16			
				18			
				19			
				21			

B.4 Procedimiento PolyTox®

PolyTox®

InterLab®

APPLICATION PROCEDURE

PolyTox® Rapid Toxicity Test

In 1997, the United States Clean Water Act declared a need to regulate the discharge of toxic pollutants into the nation's water supply. This Act allowed the Environmental Protection Agency (EPA), through the use of permits, to establish rules and regulations governing the "pretreatment" of industrial wastewaters prior to their discharge.

An attractive solution to analyzing the quality of wastewater is PolyTox. PolyTox provides a simple, rapid test for measuring the toxicity of wastewater to biological wastewater treatment systems. PolyTox contains specialized microbial cultures and can determine the toxicity of wastewaters and chemicals in biological treatment systems in 30 minutes, with no expensive instrumentation required.

The process described in this "Application Procedure" evaluates the inhibitory effect of the wastewater or chemical(s) to the specialized bacterial cultures by measuring the respiration rate under defined conditions in the presence of different concentrations of that wastewater or chemical. The respiration rate is the oxygen consumed by the aerobic bacterial cultures and is expressed in mg O₂ per liter per minute.

PolyTox is designed to provide a rapid screening method whereby wastewaters and chemicals, which may adversely affect the biomass of a wastewater treatment facility, can be determined and non-inhibitory concentrations for wastewaters and chemicals prescribed. This test kit is most applicable to wastewaters and chemicals that are likely to remain in solution. The Lethal Concentration, LC₃₀, in this procedure is the concentration of the wastewater or chemical at which the respiration rate is 30% of that exhibited by the baseline or control. The inhibitory or toxic effect of the wastewater or chemical at a specific concentration is expressed as a percent of the baseline respiration rate. A testing procedure utilizing at least five different concentrations is recommended.

The LC₃₀ value should be regarded merely as a guideline of toxicity for that particular wastewater or chemical to its own wastewater microorganisms, since the naturally occurring environment cannot be duplicated exactly under laboratory conditions.

EQUIPMENT REQUIRED

- Standard (300 ml) BOD bottle(s).
- Dissolved oxygen probe and meter. The probe must fit snugly into the neck of the BOD bottle, eliminating all headspace.
- One-inch magnetic stirring bar and magnetic stirrer or self-stirring dissolved oxygen probe capable of suspending the PolyTox populations in the BOD bottle.
- Aeration device (e.g., aquarium pump, tubing and air stone).
- One and two liter containers to be used for aeration of the distilled or deionized water (control) and wastewater or chemical (test) samples.
- pH adjusting solution(s) (e.g., dilute sodium hydroxide or sulfuric acid).
- Thermometer.
- Funnel.
- Stopwatch.
- Optional – A single channel recorder connected to the dissolved oxygen meter to provide a continuous strip chart recording of the dissolved oxygen level in the BOD bottle versus time.

TEST CONDITIONS

- Duration/contact time: 19 and 21 minutes
- Containers: 1 liter size for the aeration of the controls(s), 2 liter size for the aeration of the test(s)
- Air Supply: clean, oil-free air
- Water: Deionized and/or distilled water
- Reactor Vessel: BOD bottle(s)
- Test Solution: The freshly prepared wastewater or chemical solution (e.g., aerated solution with pH and temperature adjusted)
- Control: Baseline respiration rate for the PolyTox populations only
- Temperature: $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

PROCEDURE FOR BASELINE ACTIVITY

1. Calibrate the dissolved oxygen probe and meter according to the manufacturer's specifications.
2. Air-saturate 500 mls of pH adjusted (7.0) deionized or distilled water by aerating the water for at least 30 minutes at a relatively constant temperature ($20 \pm 2^{\circ}\text{C}$).
3. Pour 50 mls of the aerated, pH adjusted water into a small beaker and set aside.
4. Remove the cap from one of the PolyTox vials. Place a funnel into the neck of a clean, dry BOD bottle and pour the contents of the vial into the BOD bottle.
5. Add the magnetic stirring bar to the BOD bottle if a self-stirring probe is not available.
6. With stopwatch in hand, pour the pre-measured 50 mls of water into the BOD bottle containing the PolyTox vial contents. **IMMEDIATELY START THE STOPWATCH.**
7. Pick up the BOD bottle and swirl the contents for 25 to 30 seconds, making sure that the PolyTox populations are thoroughly wet and thus activated.
8. Hold the BOD bottle at a 45° angle and pour additional pre-aerated water into the BOD bottle. Pour the water down the side of the bottle to avoid the formation of excess air bubbles. Fill the bottle to a level just above the bottom of the ground glass joint.
9. Place the bottle on a flat surface and tap gently to remove bubbles.
10. Insert the dissolved oxygen probe into the BOD bottle, carefully displacing all bubbles from the bottle. It helps to tilt the bottle to the side so that bubbles will slide off the face of the dissolved oxygen probe membrane.
11. Initiate the stirring in the BOD bottle.
12. The dissolved oxygen level should be at least 6.5 mg/l at this time. Record the dissolved oxygen reading continuously with the optional recorder or every two minutes by hand. After you are familiar with the procedure, the dissolved oxygen level can be recorded at the pertinent times of 19 and 21 minutes only.
NOTE: With practice, the dissolved oxygen probe can be placed in the bottle within 60-90 seconds after adding the first 50ml of pre-aerated water.
13. Use the following equation to calculate the dissolved oxygen uptake rate or the baseline activity of the PolyTox populations:

Equation 1:

$$\text{DOUR}_s = \frac{\text{DO}_{19s} - \text{DO}_{21s}}{2 \text{ min}} = \text{mg/L/min}$$

Where:

DOUR_s = Baseline Dissolved Oxygen Uptake Rate

DO_{19s} = Dissolved Oxygen (mg/L) at 19 minutes

DO_{21s} = Dissolved Oxygen (mg/L) at 21 minutes.

For any PolyTox kit, the baseline rate of respiration in deionized or distilled water should range between 0.20 to 0.50 mg/L/min. The baseline respiration rate for your PolyTox should remain within this range for three months if the kit is stored ($20 \pm 5^{\circ}\text{C}$). (DO NOT FREEZE OR REFRIGERATE.) A baseline should be run for each series of tests.

PROCEDURE FOR BACKGROUND ACTIVITY OF SAMPLE

To account for any background oxygen depletion caused by either microbes present in the sample itself or by the stripping away of COD (Chemical Oxygen Demand) during aeration, the sample(s) must also be tested in the absence of the PolyTox population.

1. Calibrate the dissolved oxygen probe and meter according to the manufacturer's specification.
2. Air-saturate one liter of wastewater or test solution (full strength) by aerating the sample for at least 30 minutes at a relatively constant temperature ($20 \pm 2^\circ\text{C}$).
3. If necessary, adjust the pH of the wastewater or solution to 7.0 with dilute sodium hydroxide or sulfuric acid.
4. Add the magnetic stirring bar to the BOD bottle if a self-stirring probe is not available.
5. Hold the BOD bottle at a 45° angle and pour pre-aerated solution into the BOD bottle. Pour the sample down the side of the bottle to avoid the formation of excess air bubbles. Fill the bottle to a level just above the bottom of the ground glass joint.
6. Place the bottle on a flat surface and tap gently to remove bubbles.
7. Insert the dissolved oxygen probe into the BOD bottle, carefully displacing all bubbles from the bottle. It helps to tilt the bottle to the side so that bubbles will slide off the face of the dissolved oxygen probe membrane.
8. Initiate the stirring in the BOD bottle.
9. The dissolved oxygen level should be at least 8.0 mg/L at this time. Record the dissolved oxygen reading continuously with the optional recorder or every two minutes by hand. After you are familiar with the procedure, the dissolved oxygen level can be recorded at the pertinent times of 19 and 21 minutes only.

NOTE: If the dissolved oxygen is less than 8.0 mg/L, the 30-minute pre-aeration procedure must be repeated and the dissolved oxygen level rechecked. If it is still less than 8.0 mg/L, it is likely that a significant chemical oxygen demand exists in the test solution. This will interfere with the PolyTox test and must be eliminated. Over night aeration of the sample may be sufficient to remove the immediate oxygen demand. It should also be noted that removal of the chemical oxygen demand by air stripping methods could change the levels of inhibition exhibited by the sample.

10. Use the following equation to calculate the dissolved oxygen uptake rate for the background activity of the sample:

Equation 2:

$$\text{DOUR}_B = \frac{\text{DO}_{19} - \text{DO}_{21}}{2 \text{ min}} \text{ mg/L/min}$$

Where:

DOUR_B = Baseline Dissolved Oxygen Uptake Rate

DO_{19} = Dissolved Oxygen (mg/L) at 19 minutes

DO_{21} = Dissolved Oxygen (mg/L) at 21 minutes

For any given sample, the background rate of respiration should be less than 0.05 mg/l/min.

PROCEDURE FOR TOXICITY TEST

With the dissolved oxygen probe and meter calibrated according to the manufacturer's specifications and the test sample pre-aerated, pH and temperature adjusted, proceed onto the following steps:

Step

1. Pour 50mls of the sample into a small beaker and set aside.
2. Remove the cap from one of the PolyTox vials. Place a funnel into the neck of a clean, dry BOD bottle. Pour the dry bacterial contents into the BOD bottle.
3. Add the magnetic stirring bar to the BOD bottle if a self-stirring probe is not available.
4. With stopwatch in hand, pour the pre-measured 50 mls of water into the BOD bottle containing the PolyTox vial contents. **IMMEDIATELY START THE STOPWATCH.**
5. Pick up the BOD bottle and swirl the contents for 25 to 30 seconds, making sure that the PolyTox populations are thoroughly wet and thus activated.
6. Hold the BOD bottle at a 45° angle and pour additional pre-aerated water into the BOD bottle. Pour the water down the side of the bottle to avoid the formation of excess air bubbles. Fill the bottle to a level just above the bottom of the ground glass joint.

7. Place the bottle on a flat surface and tap gently to remove bubbles.
8. Insert the dissolved oxygen probe into the BOD bottle, carefully displacing all bubbles from the bottle. It helps to tilt the bottle to the side so that bubbles will slide off the face of the dissolved oxygen probe membrane.
9. Initiate the stirring in the BOD bottle.
10. The dissolved oxygen level should be at least 6.5 mg/l at this time. Record the dissolved oxygen reading continuously with the optional recorder or every two minutes by hand. After you are familiar with the procedure, the dissolved oxygen level can be recorded at the pertinent times of 19 and 21 minutes only.
11. Use the following equation to calculate the dissolved oxygen uptake rate for the test sample:

Equation 3:

$$DOUR_T = \frac{DO_{19T} - DO_{21T}}{2 \text{ min}} \text{ mg/L/min}$$

Where:

$DOUR_T$ = Baseline Dissolved Oxygen Uptake Rate

DO_{19T} = Dissolved Oxygen (mg/L) at 19 minutes

DO_{21T} = Dissolved Oxygen (mg/L) at 21 minutes

12. Use the following equation to calculate the corrected dissolved oxygen uptake rate for the sample to account for any background activity ($DOUR_B$)

Equation 4:

$$DOUR_C = DOUR_T - DOUR_B$$

Where:

$DOUR_C$ = Corrected Dissolved Oxygen Uptake Rate for the Test Solution

$DOUR_T$ = Dissolved Oxygen Uptake Rate for the Test Solution

$DOUR_B$ = Background Dissolved Oxygen Uptake Rate

If the respiration of the test solution is lower than the baseline rate, then the test solution is considered inhibitory to the microorganisms.

13. Use the following equation to calculate the percent inhibition of the test sample to the PolyTox populations:

Equation 5:

$$\% \text{ INHIBITION} = 1 - \frac{DOUR_C}{DOUR_B} \times 100$$

Where:

$DOUR_C$ = Corrected Dissolved Oxygen Uptake Rate

$DOUR_B$ = Baseline Dissolved Oxygen Uptake Rate.

If the inhibition is significant, it may be necessary to dilute the test wastewater or chemical solution and repeat the PolyTox test procedure. Testing at various dilutions can be used to determine the concentration at which 30% inhibition of the microorganisms occurs, LC_{30} . (For the purposes of the PolyTox toxicity testing procedure, inhibition of microorganisms is equated to reduction in dissolved oxygen utilization by the microorganisms).

A4. Resultados Experimentais

A - Resultados dos testes PolyTox - Campanhas de Amostragem

1ª Campanha

Tabela A. 17 - Resultados dos testes PolyTox (15-Setembro).

Data	Ponto de Amostragem	pH		Tempo de teste [min]	Oxigénio Dissolvido [mgO ₂ /L]			Inibição [%]
		Inicial	Corrigido		Baseline Test	Background Activity Test	Toxicity Test	
15-Set	EN8	7,72	7,03	19	5,08	6,45	4,26	70
				21	4,44	6,36	3,98	
	Rio da Costa	7,15	7,03	19	5,08	6,13	3,86	83
				21	4,44	6,00	3,62	
	Efl.Eq	7,45	7,02	19	5,08	6,84	4,38	41
				21	4,44	6,79	3,95	
	Efl.DS	7,69	7,05	19	5,08	9,05	6,54	100
				21	4,44	8,98	6,50	

Tabela A. 18 - Resultados dos testes PolyTox (19-Setembro).

Data	Ponto de Amostragem	pH		Tempo de teste [min]	Oxigénio Dissolvido [mgO ₂ /L]			Inibição [%]
		Inicial	Corrigido		Baseline Test	Background Activity Test	Toxicity Test	
19-Set	EN8	8,03	7,05	19	5,08	5,77	3,84	94
				21	4,44	5,71	3,74	
	Rio da Costa	6,87	7,00	19	5,08	2,76	2,48	73
				21	4,44	2,37	1,92	
	Efl.Eq	7,63	7,03	19	5,08	5,69	3,58	88
				21	4,44	5,51	3,32	
	Efl.DS	7,77	7,05	19	5,08	8,71	5,74	92
				21	4,44	8,56	5,54	

Tabela A. 19 - Resultados dos testes PolyTox (26-Setembro).

Data	Ponto de Amostragem	pH		Tempo de teste [min]	Oxigénio Dissolvido [mgO ₂ /L]			Inibição [%]
		Inicial	Corrigido		Baseline Test	Background Activity Test	Toxicity Test	
26-Set	EN8	8,47	7,03	19	5,08	4,86	3,63	100
				21	4,44	4,61	3,58	
	Rio da Costa	7,72	7,05	19	5,08	3,24	2,95	100
				21	4,44	2,93	2,70	
	Efl.Eq	7,80	7,03	19	5,08	5,87	3,85	73
				21	4,44	5,72	3,53	
	Efl.DS	8,08	7,02	19	5,08	8,67	4,19	72
				21	4,44	8,67	4,01	

Tabela A. 20 - Resultados dos testes PolyTox (29-Setembro).

Data	Ponto de Amostragem	pH		Tempo de teste [min]	Oxigénio Dissolvido [mgO ₂ /L]			Inibição [%]
		Inicial	Corrigido		Baseline Test	Background Activity Test	Toxicity Test	
29-Set	EN8	7,93	7,04	19	5,08	4,67	3,82	55
				21	4,44	4,50	3,36	
	Rio da Costa	7,77	7,03	19	5,08	4,12	3,45	97
				21	4,44	3,89	3,20	
	Efl.Eq	7,85	7,02	19	5,08	6,84	3,87	33
				21	4,44	6,78	3,38	
	Efl.DS	8,74	6,98	19	5,08	8,46	4,91	48
				21	4,44	8,46	4,58	

Tabela A. 21 - Resultados dos testes PolyTox (03-Outubro).

Data	Ponto de Amostragem	pH		Tempo de teste [min]	Oxigénio Dissolvido [mgO ₂ /L]			Inibição [%]
		Inicial	Corrigido		Baseline Test	Background Activity Test	Toxicity Test	
03-Out	EN8	8,14	7,03	19	5,05	6,13	3,90	100
				21	4,44	6,00	3,84	
	Rio da Costa	7,54	7,01	19	5,05	4,60	3,69	95
				21	4,44	4,42	3,48	
	Efl.Eq	Amostragem excepcionalmente não realizada						
	Efl.DS	Amostragem excepcionalmente não realizada						

Tabela A. 22 - Resultados dos testes PolyTox (06-Outubro).

Data	Ponto de Amostragem	pH		Tempo de teste [min]	Oxigénio Dissolvido [mgO ₂ /L]			Inibição [%]
		Inicial	Corrigido		Baseline Test	Background Activity Test	Toxicity Test	
06-Out	EN8	8,15	7,01	19	5,05	6,19	4,58	69
				21	4,44	6,13	4,33	
	Rio da Costa	6,97	6,97	19	5,08	2,61	2,90	75
				21	4,44	2,31	2,45	
	Efl.Eq	7,82	6,98	19	5,08	6,00	4,77	31
				21	4,44	5,87	4,22	
	Efl.DS	8,10	7,05	19	5,08	8,08	5,08	46
				21	4,44	8,04	4,71	

Tabela A. 23 - Resultados dos testes PolyTox (07 a 10-Outubro).

Data	Ponto de Amostragem	pH		Tempo de teste [min]	Oxigénio Dissolvido [mgO ₂ /L]			Inibição [%]
		Inicial	Corrigido		Baseline Test	Background Activity Test	Toxicity Test	
07 a 10-Out	EN8	Amostrador não realizou a recolha programada						
	Rio da Costa (diluição 1:5)	7,54	7,01	19	5,05	8,08	5,20	75
				21	4,44	8,02	4,99	

Tabela A. 24 - Resultados dos testes PolyTox (10-Outubro).

Data	Ponto de Amostragem	pH		Tempo de teste [min]	Oxigénio Dissolvido [mgO ₂ /L]			Inibição [%]
		Inicial	Corrigido		Baseline Test	Background Activity Test	Toxicity Test	
10-Out	EN8	8,01	7,03	19	5,05	4,80	4,25	100
				21	4,44	4,59	4,11	
	Rio da Costa	7,98	7,02	19	5,05	6,34	4,81	72
				21	4,44	6,18	4,48	
	Efl.Eq	Amostragem excepionalmente não realizada						
	Efl.DS	Amostragem excepionalmente não realizada						

2ª Campanha

Tabela A. 25 - Resultados dos testes PolyTox (17-Novembro).

Data	Amostra	pH		Concentração [%]	Tempo de teste [min]	Oxigénio Dissolvido [mgO ₂ /L]			Inibição [%]
		Inicial	Corrigido			Baseline Test	Background Activity Test	Toxicity Test	
17-Nov	Indústria Alimentar 24h	7,87	7,08	100	19	2,38	8,12	1,76	70
					21	1,38	8,09	1,43	
				50	19	2,38	9,05	3,43	0
					21	1,38	8,98	2,13	
	Efl.Eq	7,68	7	100	19	2,38	8,18	1,55	49
					21	1,38	8,13	0,99	
	Efl.DS	7,77	6,98	100	19	2,38	9,26	2,89	0
					21	1,38	9,26	1,86	

Tabela A. 26 - Resultados dos testes PolyTox (21-Novembro).

Data	Amostra	pH		Concentração [%]	Tempo de teste [min]	Oxigénio Dissolvido [mgO ₂ /L]			Inibição [%]
		Inicial	Corrigido			Baseline Test	Background Activity Test	Toxicity Test	
21-Nov	Indústria Alimentar 24h	7,87	7,08	100	19	2,38	7,88	2,64	9
					21	1,38	7,71	1,56	
	Efl.Eq	7,66	7,08	100	19	2,38	7,45	1,82	61
					21	1,38	7,25	1,23	
	Efl.DS	7,27	7,02	100	19	2,38	8,58	1,97	8
					21	1,38	8,58	1,05	

Tabela A. 27 - Resultados dos testes PolyTox (28-Novembro).

Data	Amostra	pH		Concentração [%]	Tempo de teste [min]	Oxigénio Dissolvido [mgO ₂ /L]			Inibição [%]
		Inicial	Corrigido			Baseline Test	Background Activity Test	Toxicity Test	
28-Nov	Indústria Química 24h	8,47	7,01	100	19	2,38	8,34	3,79	36
					21	1,38	8,32	3,13	
				50	19	2,38	8,88	3,6	30
					21	1,38	8,88	2,9	
	Indústria Alimentar 4h	6,28	7,02	100	19	2,38	5,06	1,24	66
					21	1,38	4,92	0,76	
	Efl.Eq	7,4	6,98	100	19	2,38	8,57	3,73	70
					21	1,38	8,57	3,43	
	Efl.DS	3,99	6,98	100	19	2,38	9,69	2,17	25
					21	1,38	9,5	1,23	

Tabela A. 28 - Resultados dos testes PolyTox (01-Dezembro).

Data	Amostra	pH		Concentração [%]	Tempo de teste [min]	Oxigénio Dissolvido [mgO ₂ /L]			Inibição [%]
		Inicial	Corrigido			Baseline Test	Background Activity Test	Toxicity Test	
01-Dez	Indústria Química 24h	7,93	7,02	100	19	2,49	8,53	3,19	8
					21	1,73	8,5	2,46	
				50	19	2,49	8,08	2,52	0
					21	1,73	8,07	1,75	
	Indústria Alimentar 4h	8	7,03	100	19	2,49	7,08	2,57	0
					21	1,73	7,02	1,66	

Tabela A. 29 - resultados dos testes PolyTox (05-Dezembro).

Data	Amostra	pH		Concentração [%]	Tempo de teste [min]	Oxigénio Dissolvido [mgO ₂ /L]			Inibição [%]
		Inicial	Corrigido			Baseline Test	Background Activity Test	Toxicity Test	
05-Dez	Indústria Química 24h	8,19	7,06	100	19	2,53	8,95	4,08	34
					21	1,8	8,82	3,47	
				50	19	2,53	8,34	4,42	29
					21	1,8	8,26	3,82	
	Indústria Alimentar 8h	7,84	7,05	100	19	2,53	7,16	3,06	11
					21	1,8	7,03	2,28	
	Efl.Eq	7,52	7	100	19	2,53	8,12	1,49	15
					21	1,8	8,06	0,81	
	Efl.DS	7,67	7	100	19	2,53	8,55	2,81	0
					21	1,8	8,53	1,7	

Tabela A. 30 - resultados dos testes PolyTox (08-Dezembro).

Data	Amostra	pH		Concentração [%]	Tempo de teste [min]	Oxigénio Dissolvido [mgO ₂ /L]			Inibição [%]
		Inicial	Corrigido			Baseline Test	Background Activity Test	Toxicity Test	
08-Dez	Indústria Química 24h	8,5	6,98	100	19	2,53	8,03	2,77	0
					21	1,8	7,96	1,76	
				50	19	2,53	8,49	3,66	0
					21	1,8	8,47	2,65	
	Indústria Alimentar 5h	7,7	7,02	100	19	2,53	6,77	1,13	14
					21	1,8	6,75	0,48	

Tabela A. 31 - resultados dos testes PolyTox (12-Dezembro).

Data	Amostra	pH		Concentração [%]	Tempo de teste [min]	Oxigénio Dissolvido [mgO ₂ /L]			Inibição [%]
		Inicial	Corrigido			Baseline Test	Background Activity Test	Toxicity Test	
12-Dez	Indústria Química 24h	7,37	6,98	100	19	2,96	8,49	1,71	44
					21	2,26	8,35	1,18	
				50	19	2,96	8,92	4,12	37
					21	2,26	8,91	3,67	
				25	19	2,96			26
					21	2,26			
	Indústria Alimentar 7h	7,12	6,97	100	19	2,96	7,34	2,74	0
					21	2,26	7,28	1,52	
	Efl.Eq	7,64	6,98	100	19	2,96	7,8	2,96	0
					21	2,26	7,62	1,73	
	Efl.DS	7,88	6,97	100	19	2,96	8,96	3,82	0
					21	2,26	8,9	2,87	

B - Resultados dos testes PolyTox[®] – Compostos químicos de referência

Tabela A. 32 - Resultados dos testes PolyTox[®] com compostos de referência seleccionados.

Tabela 11.52 – Resultados dos testes Poly-TOX® com compostos de referência selecionados				
Referência	Concentração [mg/L]	Oxigénio dissolvido [mg/L] aos 19/21 min de teste		Inibição [%]
		19	21	
	Baseline	3,3	2,56	
LSS	50	2,92	2,31	17,568
	100	3,4	2,88	29,73
	300	3,45	2,96	33,784
	600	3,87	3,53	54,054
Cr ⁶⁺	50	4,21	3,56	12,162
	100	3,79	3,21	21,622
	300	4,12	3,62	32,432
	600	4,31	3,95	51,351

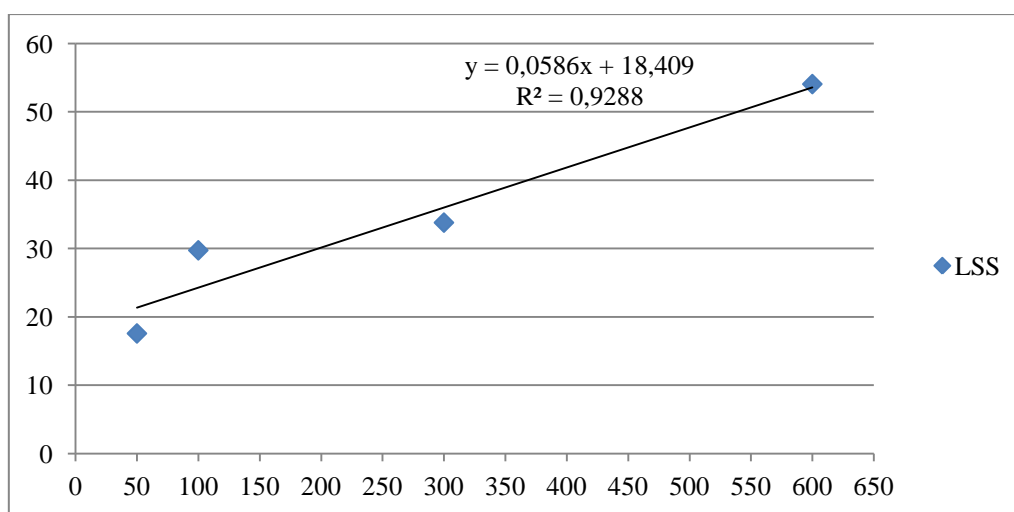


Figura A. 23 - Recta de regressão para determinação da CE30 e CE50 para o LSS no teste PolyTox[®].

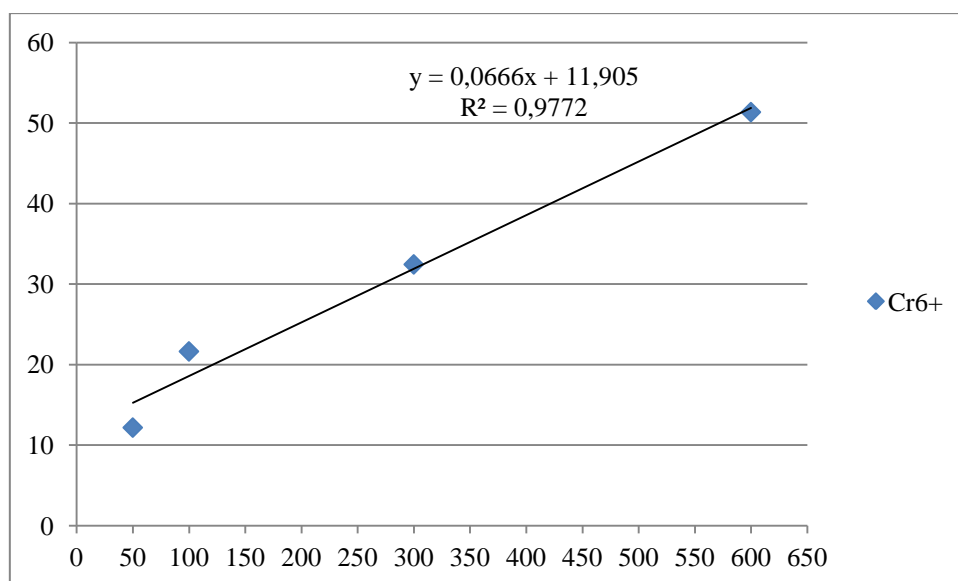


Figura A. 24 - Recta de regressão para determinação da CE30 e CE50 para o Cr^{6+} no teste PolyTox[®].

Tabela A. 33 - Determinação dos efeitos de interação entre compostos de referência em misturas, através do teste PolyTox[®].

Misturas [mg/L]			Oxigénio dissolvido [mg/L] aos 19/21 min de teste		Inibição da mistura		Interação	
			19	21				
Baseline			3,7	3,1	[%]	Média [%]	Σ toxicidades individuais [%]	Diferença [%]
LSS	Cr^{6+}	3,5-DP						
50	50	1	5,66	5,28	36,667	32,5	48,65	-16,15
			4,96	4,55	28,333			
50	300	1	6,08	5,78	50	45,8335	68,92	-23,09
			5,43	5,08	41,667			
300	50	1	3,78	3,21	5	4,1665	64,87	-60,70
			4,04	3,46	3,333			
50	50	14	6,43	6,01	16	13	79,73	-66,73
			5,47	5,02	10			